



SKRIPSI – TK 141581

**STUDI PERBANDINGAN PRODUKSI
BIOGAS MENGGUNAKAN FESES SAPI,
CAIRAN RUMEN DAN FESES LUWAK
PADA CO-DIGESTION**

**Disusun Oleh:
Jefri Erwanto
NRP. 2314105045**

**Indira Tri Hastari
NRP. 2314105049**

**Dosen Pembimbing
Prof. Dr. Ir.Tri Widjaja, M. Eng
NIP. 1961 1021 1986 03 1001**

**JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016**



FINAL PROJECT – TK 141581

**COMPARATIVE STUDY OF BIOGAS
PRODUCTION BY USING COW-DUNG,
RUMEN FLUID AND CIVET FAECES IN CO-
DIGESTION**

**By:
Jefri Erwanto
NRP. 2314105045**

**Indira Tri Hastari
NRP. 2314105049**

**Advisor
Prof. Dr. Ir.Tri Widjaja, M. Eng
NIP. 1961 1021 1986 03 1001**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUTE TECHNOLOGY SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016**

STUDI PERBANDINGAN PRODUKSI BIOGAS MENGUNAKAN FESES SAPI, CAIRAN RUMEN DAN FESES LUWAK PADA CO-DIGESTION

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

Jefri Erwanto

2314105045

Indira Tri Hastari

2314105049

Disetujui oleh tim Penguji Tugas Akhir :

1. Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng (Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M.Eng (Penguji I)
3. Ir. Nuniek Handrianie, M.T. (Penguji II)
4. Dr. Eng R. Darmawan, S.T., M.T. (Penguji III)



**Surabaya,
Juli 2016**

STUDI PERBANDINGAN PRODUKSI BIOGAS MENGUNAKAN FESES SAPI, CAIRAN RUMEN DAN FESES LUWAK PADA CO-DIGESTION

Nama Mahasiswa : 1. Jefri Erwanto (2314 105 045)
2. Indira Tri Hastari (2314 105 049)
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng
Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS

ABSTRAK

Sumber daya minyak dan gas alam dunia yang berasal dari energi fosil semakin berkurang. Sehingga pengembangan penelitian sumber energi alternatif semakin sering dilakukan, salah satunya adalah produksi biogas. Bahan baku alternatif yang potensial untuk menghasilkan gas metana adalah limbah kulit kopi. Kulit kopi dipilih karena merupakan limbah yang banyak dihasilkan dari proses pengolahan biji kopi. Kopi sendiri merupakan komoditas unggulan di Indonesia. Komposisi limbah kulit buah kopi terdiri dari selulosa 63%, hemiselulosa 2,3%, lignin 17%, protein 11,5%, tanin 1,8-8,56% dan pektin 6,5%. Akan tetapi produksi metana dari limbah kulit kopi masih banyak mengalami kendala karena kandungan zat kimia beracun seperti tanin, kafein, dan polifenol yang dapat menghambat produksi biogas yang diinginkan. Oleh karena itu, dilakukan *pretreatment* dengan menggunakan kotoran luwak (*Paradoxurus hermaphroditus*) untuk menghilangkan zat kimia beracun tersebut. Kotoran luwak sendiri dipilih karena memiliki bakteri-bakteri yang memiliki aktifitas enzim yang tinggi antara lain xilanolitik, selulolitik (penghancur sel), dan proteolitik (penghancur protein) yang mampu membantu pencernaan luwak dalam melakukan fermentasi kulit dan biji kopi secara anaerobik di dalam ususnya.

Tahap pertama dalam penelitian adalah persiapan alat dan bahan antara lain kulit kopi, kotoran luwak, cairan rumen dan kotoran sapi. Kemudian tahap kedua melakukan *pretreatment* terhadap kulit kopi menggunakan kotoran luwak dengan

memvariasikan jumlah kotoran luwak dan lamanya waktu fermentasi, yang kemudian dipilih variabel mana yang paling baik dalam mendegradasi komponen inhibitor. Tahap selanjutnya yaitu melakukan fermentasi anaerobik selama 40 hari dengan suhu mesofilik (30–40°C) dan pH dijaga 6,8-7,2 pada volume kerja reaktor sebesar 3.6 liter. Terdapat enam reaktor yang masing-masing berisi mikroorganisme cairan rumen (CR), kotoran sapi (KS) dan campuran keduanya yang kemudian dibandingkan dengan hasil *pretreatment*. Adapun parameter yang diukur antara lain penurunan kandungan inhibitor, Volatile Fatty Acids (VFA), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Solid (TS), Volatile Solid (VS), biogas (CH₄, CO₂, dan H₂) dan nilai kalor pembakaran (heating value).

Dari hasil penelitian ini didapatkan data bahwa *pretreatment* dengan menggunakan cairan kotoran luwak dapat menurunkan kandungan inhibitor dalam substrat kulit kopi dan *pretreatment* tersebut menghasilkan konsentrasi metana lebih tinggi dibandingkan dengan tanpa *pretreatment* dalam setiap reaktor.

Kata Kunci : Biogas, Metana, Limbah kulit kopi, Paradoxurus hermaphroditus

ABSTRACT

Resources of oil and natural gas which are derived from fossil energy are wane more and more. So the research development of alternative energy sources are increasingly being conducted, one of the research of alternative energy are the production of biogas. Potential alternative raw materials to produce methane gas is the waste of coffee skin. Skin (epicarp and mesocarp) coffee been a lot of waste that is produced from the processing of coffee beans. Coffee itself is an excellent commodity in Indonesia. Coffee skin (epicarp and mesocarp) waste composition comprised of 63% cellulose, 2.3% hemicellulose, lignin 17%, 11.5% protein, 1.8 to 8.56% tannin and pectin 6.5%. However, methane production from waste of coffee skin is still much problems because of the content of toxic chemicals such as tannins, caffeine and polyphenols which can inhibit the production of biogas as desired. Therefore, doing pretreatment to remove toxic chemicals are either mechanically (size reduction), thermal (solar radiation) and biological mixed with the addition of rumen microorganisms, cow dung and feses of civet (*Paradoxurus hermaphroditus*). Civet feses chosen because it has bacteria that have a high enzyme activity, among others xilanolitik, cellulolitik (cells disrupting), and proteolytic (protein disrupting) that can help civet digestion in fermenting skin and coffee beans in the gut anaerobically.

The first step in this research is the preparation of tools and materials include coffee skin, civet droppings, rumen fluid and cow dung. Then the second step is doing pretreatment for the coffee skin by using civet droppings by varying the amount of the civet droppings and duration of fermentation, then select variables were most excellent in degrading inhibitor component. The next step is, doing anaerobic fermentation for 40 days at mesophilic temperature (30-40°C) and the pH is maintained from 6.8 to 7.2 on a reactor working volume of 3.6 liters. There are six reactors which each contain different microorganisms, rumen

fluid (CR), cow dung (KS) and a mixture of both (KS-CR) and then compared with the results of reactor which is using coffee skin pretreatment. The measured parameters include inhibitor compound decrease, Volatile Fatty Acids (VFA), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Solid (TS), Volatile Solid (VS), biogas (CH_4 , CO_2 , and H_2) and the calorific value of combustion (heating value).

This study results that pretreatment with a liquid civet droppings can reduce the inhibitor compound in the substrate of pretreatment coffee skin and produces methane concentrations higher than those without pretreatment in each reactor.

Key words : *Biogas, Methane, waste of coffee skin Paradoxurus hermaphroditus*

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GRAFIK	xi
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang	I-1
I.2 Rumusan Masalah	I-3
I.3 Tujuan Penelitian	I-4
I.4 Manfaat Penelitian	I-4
I.5 Batasan Penelitian	I-3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 Bahan Baku	II-1
II.2 Bahan Berselignulosa	II-1
II.3 Proses Pretreatment Bahan Berlignoselulosa	II-2
II.4 Metana	II-4
II.5 Mekanisme Proses Anaerobik dalam Menghasilkan Metana	II-5
II.6 Cairan Rumen	II-7
II.7 Kotoran sapi	II-8
II.8 Kotoran Luwak	II-10
II.9 Faktor Umum yang Berpengaruh dalam Proses Anaerobik	II-10
II.10 Batch Process	II-11
II.11 Metode untuk Meningkatkan Produksi Biogas	II-15
II.12 Hasil Penelitian Sebelumnya	II-15
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
III.1 Tempat dan Waktu Penelitian	III-1
III.2 Bahan dan Alat	III-1

III.3 Variabel Penelitian dan Kondisi Operasi	III-2
III.4 Tahapan Metodologi Penelitian	III-4
III.5 Metode Analisa	III-11
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
IV.1 Hasil Penelitian	IV-1
IV.2 <i>Total solid (TS)</i> dan <i>Volatile solid (VS)</i> dalam Reaktor	IV-6
IV.3 <i>Chemical Oxygen Demand (COD)</i>	IV-9
IV.4 Produksi <i>Volatile fatty acid (VFA)</i>	IV-11
IV.5 Analisa Biogas (<i>CH₄, H₂, dan CO₂</i> ,).....	IV-16
IV.6 Heating Value	IV-23
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
V.1 Kesimpulan	V-1
V.2 Saran.....	V-2
DAFTAR PUSTAKA	xiii
DAFTAR NOTASI	xvii
APPENDIKS	
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Kandungan Kulit Kopi.....	II-3
Tabel II.2	Perbandingan Rate Degradasi Selulosa pada Berbagai Kondisi.....	II-10
Tabel II.3	Komposisi Rata-Rata Properti dari CH ₄ pada Sumber Biogas yang Berbeda	II-12
Tabel II.4	Solubilitas Metana dalam Air	II-13
Tabel II.5	Komposisi Mikroorganisme Cairan Rumen	II-18
Tabel II.6	Bakteri Utama Rumen	II-19
Tabel II.7	Substrat untuk Bakteri Methanogens di dalam Rumen	II-21
Tabel II.8	Bakteri yang Terdapat pada Kotoran Sapi (n = 20)	II-22
Tabel III.1	Variabel <i>pretreatment</i> substrat.....	III-2
Tabel III.2	Variabel campuran dalam digester.....	III-2
Tabel III.3	Waktu sampling	III-3
Tabel IV.1	Hasil Analisa Komponen Kulit Kopi.....	IV-1
Tabel IV.2	Presentase Penurunan Komponen Inhibitor Kulit Kopi setelah Pretreatment.....	IV-3
Tabel IV.3	Perbandingan Komponen Inhibitor dengan <i>Pretreatment</i> Kimia dan Biologis pada Kulit Kopi.....	IV-4
Tabel IV.4	Perubahan TS selama proses anaerobic kulit kopi (%).....	IV-6
Tabel IV.5	Perubahan VS selama proses anaerobik kulit kopi (%).....	IV-7
Tabel IV.6	Perubahan COD terhadap lamanya fermentasi anaerobik (%).....	IV-9
Tabel IV.7	Analisa gas H ₂ pada kulit kopi (%)	IV-21
Tabel IV.8	Heating Value pada Kulit Kopi.....	IV-23

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Gambar Struktur Kopi	II-2
Gambar II.2	Struktur selulosa, hemiselulosa, dan lignin	II-4
Gambar II.3	Struktur molekul selulosa	II-4
Gambar II.4	Struktur molekul hemiselulosa	II-5
Gambar II.5	Struktur molekul lignin	II-6
Gambar II.6	Struktur molekul tanin	II-7
Gambar II.7	Struktur Molekul Pektin	II-7
Gambar II.8	Estimasi sumber metana	II-12
Gambar II.9	Tahapan Proses Anaerobik yang Sinergis dan Berkesinambungan	II-16
Gambar II.10	Rumen dan tampak samping perut sapi	II-17
Gambar II.11	Struktur dinding bakteri Gram positif dan bakteri Gram negatif	II-19
Gambar II.12	Mekanisme produksi metana di dalam rumen ..	II-20
Gambar II.13	Luwak (<i>Paradoxurus hermaphroditus</i>) pemakan buah kopi	II-25
Gambar II.14	Biji Kopi Pada Feses Luwak.....	II-26
Gambar II.15	Evolusi CH ₄ (% V) didalam yield biogas	II-31
Gambar III.1	Diagram alir penelitian.....	III-5
Gambar III.2	Skema Alat Penelitian untuk fermentasi anaerobik.....	III-11
Gambar III.3	Analisis kandungan komponen lignoselulosa dengan fraksinasi sequensial berdasarkan metode <i>Chesson</i>	III-19
Gambar IV.1	Hasil Analisa XRD Kulit Buah Kopi Tanpa dan dengan Pretreatment.....	IV-5

DAFTAR NOTASI

Notasi	Keterangan	Satuan
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>	mg/l
VFA	<i>Volatile Fatty Acid</i>	% v/v
TS	<i>Total Solid</i>	g/l
VS	<i>Volatile Solid</i>	g/l
ρ	Densitas	gr/ml

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Beberapa tahun ini, isu ketahanan energi merupakan persoalan krusial yang sedang dihadapi di dunia, termasuk di Indonesia yang sekarang ini sedang dihadapkan dengan tantangan semakin menurunnya cadangan energi fosil yang belum dapat diimbangi dengan penemuan cadangan baru. Sementara kebutuhan energi fosil dalam berbagai wujud, seperti minyak dan gas dari tahun ketahun semakin meningkat. Padahal, dengan meningkatnya ketergantungan terhadap sumber energi fosil dapat menjadi masalah besar karena ketersediannya terus berkurang dan sifatnya yang tidak dapat diperbaharui.

Disisi lain, peningkatan permintaan energi akibat pertumbuhan populasi penduduk, menipisnya sumber cadangan minyak dunia, dan permasalahan emisi dari bahan bakar fosil, serta penghapusan subsidi BBM telah memberi tekanan kepada bangsa Indonesia untuk segera memproduksi dan mempergunakan energi terbarukan. Oleh karena itu, pemanfaatan sumber-sumber energi alternatif yang terbarukan dan ramah lingkungan dapat menjadi pilihan. Salah satu dari energi terbarukan tersebut adalah biogas.

Indonesia memiliki potensi sumber bahan biogas yang sangat melimpah. Beberapa sumber biogas yang melimpah tersebut diantaranya dari air limbah rumah tangga, kotoran cair dari peternakan ayam atau sapi, sampah organik dari pasar dan industri makanan, serta dari limbah perkebunan seperti limbah kulit kopi yang jumlahnya sangat banyak namun sayang belum dimanfaatkan secara optimal.

Kopi sebagai komoditas unggulan di Indonesia memiliki produktivitas yang tinggi. Yang mana berdasarkan Dirjen Perkebunan RI (2014) pada tahun 2011, 2012, 2013, 2014, dan 2015 produksi perkebunan kopi berturut-turut adalah 638.646 ton, 691.163 ton, 675.881 ton, 685.089 ton, dan 739.005 ton. Sementara data dari BPS Jawa Tengah (2006), terdapat 26 dari 29 Kabupaten

di Jawa Tengah yang termasuk daerah penghasil kopi. Fenomena ini memberikan pengertian bahwa hampir di seluruh wilayah Jawa Tengah ditemukan limbah kulit kopi. Limbah kulit kopi tersebut banyak dihasilkan dari proses pengolahan biji kopi menjadi bubuk kopi, yang sayangnya hanya ditumpuk di sekitar perkebunan rakyat dan tempat usaha penggilingan biji kopi. Secara umum limbah kulit kopi hanya dibenamkan dalam tanah untuk menjadi kompos dan di sebagian daerah, limbah kulit kopi dibiarkan sehingga dapat menjadi sumber penyebaran hama dan penyakit tanaman (Depertemen Pertanian Direktorat Jendral Perkebunan, 2010: 2).

Limbah kulit kopi mengandung beberapa zat kimia beracun seperti tanin, kafein, dan polifenol yang dapat mempersulit degradasi material organik. Dampak polusi organik limbah kopi yang paling berat terjadi pada perairan dimana limbah (effluen) kopi dikeluarkan. Dampak di area ini berupa pengurangan oksigen karena tingginya BOD dan COD, substansi organik terlarut dalam air limbah secara perlahan dengan menggunakan proses mikrobiologi di air yang membutuhkan oksigen dalam air, karena terjadinya pengurangan oksigen terlarut, permintaan oksigen untuk menguraikan material organik melebihi ketersediaan oksigen, sehingga menyebabkan kondisi anaerobik. Kondisi ini dapat berakibat fatal bagi mahluk yang berada dalam air, yang juga menyebabkan bau tak sedap, sehingga mengganggu kesehatan dan mencemari sumber air (Puspita, 2012).

Pemanfaatan limbah kulit kopi sebagai biogas sangat memungkinkan jika ditinjau dari bahan yang dikandungnya. Limbah kulit kopi merupakan limbah organik (padat dan cair) berlignoselulosa non pangan yang biasanya berupa daging buah yang secara fisik komposisi mencapai 48%, terdiri dari kulit buah 42% dan kulit biji 6% (Zainuddin et al, 1995). Limbah kulit kopi mengandung selulosa 63%, hemiselulosa 2,3%, lignin 17%, protein 11,5%, tanin 1,8-8,56% dan pektin 6,5% (Corro et al, 2013). Namun, keberadaan kandungan zat kimia beracun seperti tanin, kafein, dan polifenol menjadikan permasalahan yang dapat menghambat produksi biogas yang diinginkan.

Untuk menghilangkan zat kimia beracun tersebut, dapat dilakukan dengan beberapa *pretreatment*, baik secara kimia, maupun biologis. *Pretreatment* secara kimia memiliki kekurangan diantaranya adalah karena bahan kimia yang dibutuhkan mahal. Sebagai gambaran, untuk menghilangkan kandungan kafein sebanyak 80% dari total kafein yang ada di dalam 1 g biji kopi diperlukan 20 mL ethanol 50%. Sedangkan untuk 1 digester diperlukan substart sebanyak 480 g, maka total ethanol yang diperlukan adalah 9600 mL (9.6 L) dengan harga pasaran ethanol 50% Rp. 30.000.

Untuk *pretreatment* kulit kopi secara biologis, salah satunya pernah dilakukan menggunakan mikroorganisme kotoran sapi seperti yang pernah dilakukan oleh Corro, dkk. Mereka menggunakan digester berisi kulit kopi, kotoran sapi, dan campuran antara kulit kopi dan kotoran sapi, namun gas sangat lambat untuk terbentuk. Pada 2 bulan pertama baru hanya terbentuk 0,019 % CH₄ dalam 1 liter gas yang dihasilkan dan maksimum gas CH₄ yang dihasilkan hanya 0.07 % per liter dalam waktu 8 bulan (Corro, 2013).

Selain dengan kotoran sapi, mikroorganisme cairan rumen pernah dimanfaatkan untuk pembuatan biogas. Pada tahun 2013 Yasunori Baba, dkk. melakukan penelitian yang bertujuan untuk memperbaiki efisiensi produksi metana dari kertas bekas, dengan menggunakan cairan rumen sebagai *pretreatment*. Hasil penelitian tersebut jauh lebih baik daripada yang tidak menggunakan *pretreatment*. Dengan data hasil penelitian sebagai berikut; kecepatan degradasi biomassa NDF (dihitung dengan neutral detergent fiber) meningkat setelah produksi metana, dari 63,9% pada kontrol, menjadi 74,8% pada sampel 6 jam dan 75,3% pada sampel 24 jam. Kemudian kecepatan degradasi selulosa naik dari 76,5% menjadi 87,9% pada sampel 6 jam dan dari 76,5% menjadi 85,8% pada sampel 24 jam. Dan kecepatan degradasi hemiselulosa juga meningkat, dari 40,6% menjadi 55,2% pada sampel 6 jam dan dari 40,6% menjadi 57,5% pada sampel 24 jam. Untuk lignin hanya 10,7 % yang terdegradasi pada kontrol, dimana 39,4 % pada

sampel 6 jam, dan 51,8% pada sampel 24 jam. *Yield* metana yang dihasilkan pada control adalah 68.2 ml, pada sampel 6 jam sebanyak 177,7 ml, dan pada sampel 24 jam sebanyak 142 ml, sehingga *yield* metana yang dihasilkan adalah 60,8% pada kontrol, 73,4% pada sampel 6 jam, dan 64,2% pada sampel 24 jam. Pada penelitian selanjutnya penulis akan menggunakan mikroorganisme kotoran luwak karena dihipotesa berpotensi untuk mendegradasi komponen selulosa meskipun ada zat beracun/komponen penghambat pertumbuhan bakteri metanasi kulit kopi.

Dalam penelitian ini, akan digunakan metode *pretreatment* secara mekanis (*size reduction*) terhadap kulit kopi dengan memperkecil ukuran menjadi 35 mesh dan biologis dengan kotoran luwak (*Paradoxurus hermaphroditus*). Dilakukan *pretreatment* dengan berbagai variabel, dan dipilih yang paling optimum menggunakan penambahan cairan kotoran luwak sebesar 125 ml per/10 gram kulit kopi dengan waktu perendaman selama tiga hari. Kotoran luwak digunakan untuk mencegah kemungkinan gagalnya proses degradasi biologis menggunakan mikroorganisme cairan rumen, mengingat bahwa limbah kulit kopi mengandung beberapa zat kimia beracun seperti kafein, tanin, pektin dan polifenol yang penulis perkirakan membunuh mikroorganisme kotoran sapi sehingga menyebabkan lambatnya pembentukan gas metana pada penelitian Carro (2013). Kotoran luwak sendiri dipilih karena memiliki bakteri-bakteri yang memiliki aktifitas enzim yang tinggi antara lain xilanolitik, selulolitik (penghancur sel), dan proteolitik (penghancur protein) yang mampu membantu pencernaan luwak dalam melakukan fermentasi kulit dan biji kopi secara anaerobik di dalam ususnya.

I.2. Rumusan Masalah

Dari uraian latar belakang diatas, maka bisa dirumuskan permasalahan untuk penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Limbah kulit kopi mengandung selulosa yang cukup tinggi yaitu sekitar 63% tetapi juga mempunyai komponen *inhibitor* yakni material beracun seperti kafein, tanin, pektin

dan polifenol yang sangat menghambat proses biologi dalam proses pendegradasian selulosa menjadi biogas. Dengan adanya penambahan kotoran luwak diharapkan mampu mendegradasi komponen inhibitor tersebut dari limbah kulit kopi sehingga dapat menghasilkan jumlah gas metana yang lebih banyak.

2. Penggunaan mikroorganisme kotoran sapi dan rumen pada proses degradasi material beracun limbah kulit kopi untuk produksi gas metana selama ini masih sangat lambat dan kualitas gas yang dihasilkan masih kurang baik. Selain itu, penggunaan kotoran luwak belum pernah dipakai untuk pembuatan biogas dari kulit kopi. Sehingga perlu adanya pengujian lebih lanjut.

I.3. Tujuan Penelitian

1. Mengetahui apakah mikroorganisme feses luwak mampu untuk mendegradasi komponen lignoselulose dan komponen inhibitor (zat beracun) seperti kafein, tannin, pektin dan polifenol dari limbah kulit kopi.
2. Mengetahui pengaruh *pretreatment* dengan penambahan feses luwak dalam mendegradasi komponen lignoselulose jika dicampur dengan feses sapi dan cairan rumen kemudian dibandingkan dengan perlakuan tanpa *pretreatment* dalam proses pembuatan biogas.

I.4. Manfaat Penelitian

1. Pengelolaan limbah kulit kopi menjadi energi alternatif biogas dari bahan baku yang melimpah dan tidak terpakai, sehingga dapat memaksimalkan nilai guna limbah kulit kopi dengan metode yang ramah lingkungan dan berkelanjutan.
2. Memberikan alternatif dalam mempercepat pendegradasian material beracun seperti alkaloid, tannin dan polyphenolik yang sangat menghambat proses degradasi biologis dalam proses pembuatan biogas.

3. Memberikan solusi terhadap permasalahan pemenuhan kebutuhan energi terbarukan yang semakin meningkat akhir-akhir ini dengan mengkonversi limbah kulit kopi menjadi biogas berkualitas tinggi.

I.5. Batasan Masalah

1. Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium, dengan volume total 6 liter dan volume kerja sebesar 3,6 liter.
2. Pretreatment kulit kopi dilakukan oleh konsorsium mikroorganisme yang ada di dalam feses, bukan merupakan hasil purifikasi mikroorganisme feses luwak.
3. Cairan rumen dan kotoran sapi yang dipakai berasal dari sumber yang sama, yaitu Tempat Pemotongan Hewan di Surabaya
4. Perbandingan karbon dan nitrogen atau C/N rasio dari cairan rumen, kotoran sapi diabaikan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Bahan Baku

II.1.1 Kulit Kopi

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah kulit kopi. Menurut Londra (2002) hasil pengolahan kopi akan menyisakan limbah, yaitu kulit buah dan kulit biji. Limbah kopi dibedakan menjadi dua macam, yaitu limbah pada pengolahan kopi merah (masak) dan limbah pengolahan kopi hijau (mentah). Pengolahan kopi merah diawali dengan pencucian, perendaman, dan pengupasan kulit luar. Proses ini akan menghasilkan 65% biji kopi dan 35% limbah kulit kopi. Limbah kulit kopi selama ini tidak mengalami pemrosesan di pabrik karena yang digunakan hanya biji kopi yang kemudian dijadikan bubuk kopi instan (Budiman, 2010).

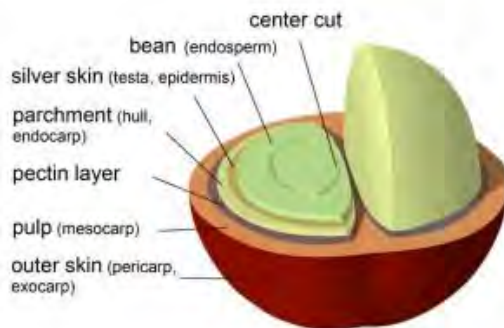
Pengolahan kopi secara basah akan menghasilkan limbah padat berupa kulit buah pada proses pengupasan buah (pulping) dan kulit tanduk pada saat penggerbusan (*hulling*). Limbah padat kulit buah kopi (pulp) belum dimanfaatkan secara optimal, umumnya ditumpuk di sekitar lokasi pengolahan selama beberapa bulan, sehingga timbulnya bau busuk dan cairan yang mencemari lingkungan.

Limbah kulit buah kopi memiliki kadar bahan organik dan unsur hara yang memungkinkan untuk memperbaiki tanah. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar C-organik kulit buah kopi adalah 45,3 %, kadar nitrogen 2,98 %, fosfor 0,18 % dan kalium 2,26 %. Selain itu kulit buah kopi juga mengandung unsur Ca, Mg, Mn, Fe, Cu dan Zn. Dalam 1 ha areal pertanaman kopi akan memproduksi limbah segar sekitar 1,8 ton setara dengan produksi tepung limbah 630 kg (Dirjen Perkebunan, 2008).

Limbah kulit kopi yang diperoleh dari proses pengolahan kopi dari biji utuh menjadi kopi bubuk. Proses pengolahan kopi ada 2 macam, yaitu (1) Pengolahan kopi merah/masak dan (2) Pengolahan kopi hijau/mentah. Pengolahan

kopi merah diawali dengan pencucian dan perendaman serta pengupasan kulit luar, proses ini menghasilkan 65% biji kopi dan 35% limbah kulit kopi. Limbah kopi sebagian besar dimanfaatkan sebagai pupuk pada tanaman kopi dan tanaman disekitarnya, sebagian kecil digunakan sebagai media budidaya jamur serta dimanfaatkan sebagai bahan jamu tradisional. Biji kopi kemudian dikeringkan dengan oven dan hasilnya adalah biji kopi kering sebanyak 31%, kemudian kopi ini digiling dan menghasilkan 21% beras kopi (kopi bubuk) dan 10% berupa limbah kulit dalam. Limbah yang dihasilkan dari proses ini (kulit dalam) pada umumnya dimanfaatkan sebagai pupuk, namun sebagian diantaranya dimanfaatkan oleh pengrajin jamu tradisional sebagai bahan jamu (Muryanto dkk., 2004) .

Kulit kopi terdiri dari 3 (tiga) bagian, yaitu : 1). Lapisan bagian luar tipis yakni yang disebut "*Exocarp*"; lapisan ini kalau sudah masak berwarna merah. 2). Lapisan Daging buah; daging buah ini mengandung serabut yang bila sudah masak berlendir dan rasanya manis, maka sering disukai binatang kera atau musang. Daging buah ini disebut "*Mesocarp*". 3). Lapisan Kulit tanduk atau kulit dalam; kulit tanduk ini merupakan lapisan tanduk yang menjadi batas kulit dan biji yang keadaannya agak keras. Kulit ini disebut "*Endocarp*".



Gambar II.1 Gambar Struktur Kopi (Feedipedia.org)

Kulit buah kopi merupakan limbah dari pengolahan buah kopi untuk mendapatkan biji kopi yang selanjutnya digiling menjadi bubuk kopi. Kandungan zat makanan kulit buah kopi dipengaruhi oleh metode pengolahannya apakah secara basah atau kering seperti terlihat pada Tabel II.1. Kandungan zat makanan kulit buah kopi berdasarkan metode pengolahan. Pada metode pengolahan basah, buah kopi ditempatkan pada tangki mesin pengupas lalu disiram dengan air, mesin pengupas bekerja memisahkan biji dari kulit buah. Sedangkan pengolahan kering lebih sederhana, biasanya buah kopi dibiarkan mengering pada batangnya sebelum dipanen, selanjutnya langsung dipisahkan biji dan kulit buah kopi dengan menggunakan mesin (Rury dan Titik, 2013).

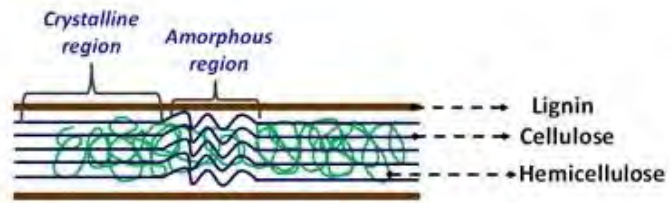
Tabel II.1 Kandungan Kulit Kopi

No	Kandungan	Prosentase (%)
1	Selulosa	63
2	Hemiselulosa	2,3
3	Lignin	17
4	Protein	11,5
5	Tanin	1,8-8,56
6	Pektin	6,5
7	Kafein	1,3

(Corro,dkk 2013)

II.2 Bahan Berlignoselulosa

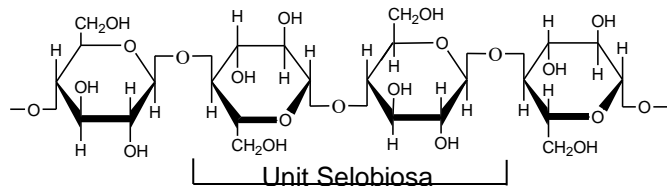
Bahan berlignoselulosa sebagian besar terdiri dari tiga jenis polimer yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin, yang terkait satu sama lain (Fengel dan Wegener, 1984). Selulosa memiliki sub unit D-Glukosa yang dihubungkan dengan ikatan β -1,4 glisosidik (Fengel dan Wegener, 1984). Selulosa pada tanaman terdiri dari bagian-bagian dengan kristal terstruktur, dan bagian-bagian tidak terstruktur (*amorf*).



Gambar II.2 Struktur selulosa, hemiselulosa, dan lignin

II.2.1 Selulosa

Selulosa ($C_6H_{16}O_5$)_n adalah bagian utama tanaman, berupa homopolisakarida dengan derajat polimerisasi *n*. Derajat polimerisasi untuk selulosa tumbuhan adalah 305 sampai 15.300 (Widjaja, 2009) ditunjukkan oleh gambar II.3.



Gambar II.3 Struktur molekul selulosa

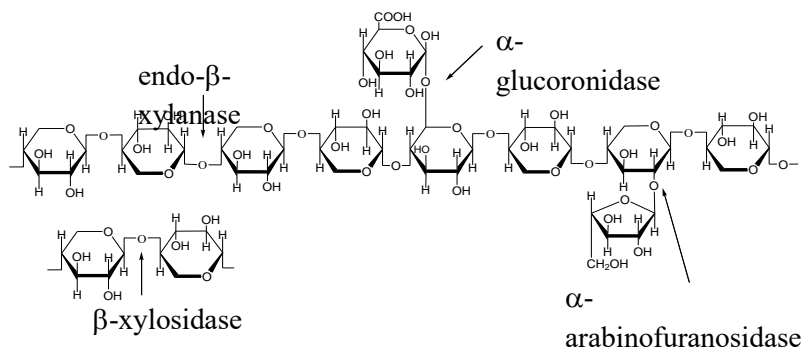
II.2.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah struktur karbohidrat kompleks yang terdiri dari polimer yang berbeda seperti pentosa (seperti xilosa dan arabinosa), heksosa (seperti manosa, glukosa, dan galaktosa), dan asam gula. Komponen dominan hemiselulosa dari kayu keras dan tanaman pertanian, seperti rumput dan jerami adalah xilan, sementara untuk kayu lunak adalah glukomanan (Fengel dan Wegner, 1984; Saha, 2003).

Hemiselulosa berfungsi menghubungkan antara lignin dan serat selulosa dan membuat jaringan antara selulosa,

hemiselulosa, dan lignin menjadi lebih kaku (Laureano-Perez dkk., 2005).

Hemiselulosa adalah polimer dengan rantai yang relative lebih pendek dan bercabang, terdiri dari monomer-monomer seperti xilosa, arabinosa, glukosa, manosa, dan galaktosa dengan struktur *amorf* (Bailey dan Ollis, 1986). Hemiselulosa berfungsi sebagai pendukung dinding sel dan sebagai perekat. Struktur polimer hemiselulosa ditunjukkan oleh gambar II.4.

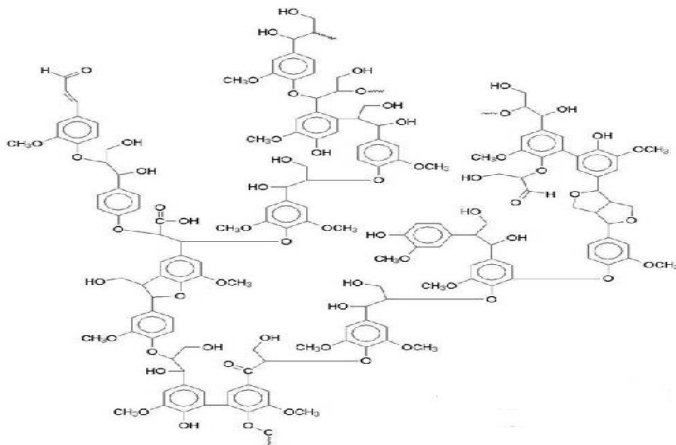


Gambar II.4 Struktur molekul hemiselulosa (Ileana,2014)

II.2.3 Lignin

Lignin adalah salah satu polimer yang berlimpah di alam dan terdapat di dinding sel. Lignin sama seperti hemiselulosa, biasanya larut dalam air pada 180 °C dalam kondisi netral (Bobleter, 1994). Kelarutan lignin dalam kondisi asam, netral atau alkali tergantung pada prekursor (*p*-kumaril, koniferil, alkohol *synapil* atau kombinasi masing-masing) dari lignin (Grabber, 2005).

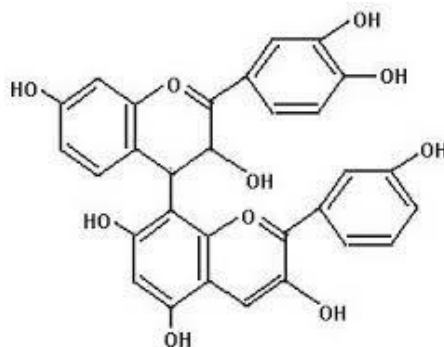
Lignoselulosa adalah polimer yang *amorf* dengan berat molekul yang besar dan struktur yang kompleks. Lignoselulosa lebih tahan terhadap serangan jamur, bakteri dan proses hidrolisis oleh asam (Widjaja, 2009).



Gambar II.5 Struktur molekul lignin (Sjöström 1993; Fengel & Wegener 1989).

Selulosa adalah penguat batang tanaman, lignoselulosa berfungsi melindungi selulosa dari kerusakan kimiawi dan biologis, sedangkan hemiselulosa adalah pengikat keduanya (Lee, 1992).

II.2.4 Tanin



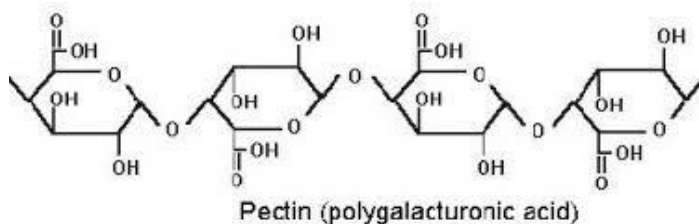
Gambar II.6 Struktur molekul tanin

Fungsinya adalah:

- pada buah belum matang berfungsi sebagai energi dalam metabolismenya
- pengendap protein dan pengkhelat logam
- senyawa pelindung bagian dalam dan luar jaringan tanaman

Tanin terbagi menjadi tanin terhidrolisis dan terkondensasi. Tanin terhidrolisis biasanya terdapat pada tanaman berkeping dua (dikotil). Tanin terkondensasi biasanya menghasilkan asam klorida. Sifat senyawa tanin, apabila dilarutkan dengan air membentuk koloid dengan rasa asam dan sepat, apabila dicampur alkali dan garam membentuk endapan (www.kamuskesehatan.com).

II.2.4 Pektin



Gambar II.7 Struktur Molekul Pektin

Pektin adalah senyawa polisakarida kompleks yang terdapat dalam dinding sel tumbuhan dan dapat ditemukan dalam berbagai jenis tanaman pangan. Pektin pertama kali ditemukan oleh Vauquelin dalam jus buah pada tahun 1790. Namun saat itu senyawa yang dapat mengentalkan sari buah ini belum diberi nama. Baru setelah pada tahun 1825, Henri Braconnot berhasil mengisolasi dari tumbuhan, zat yang bermanfaat sebagai perekat dan stabilizer ini diberi nama asam pektat. Wujud pektin hasil ekstraksi adalah berbentuk serbuk berwarna putih agak kecoklat-coklatan.

Nama pektin berasal dari kata pectos yang artinya dapat mengental atau menjadi padat. Secara umum, yang disebut sebagai pektin adalah substansi pektat yang terdiri atas 3 unsur, yaitu protopektin, asam pektinat, dan asam pektat.

- **Protopektin** adalah zat pektat yang tidak larut dalam air dan jika dihidrolisis menghasilkan asam pektinat.
- **Asam pektinat** adalah istilah yang digunakan bagi asam poligalakturonat yang mengandung gugus metil ester dalam jumlah yang cukup banyak.
- **Asam pektat** adalah zat pektat yang seluruhnya tersusun dari asam poligalakturonat yang bebas dari gugus metil ester.

Komponen utama dari senyawa pektin adalah asam D-galakturonat tetapi terdapat juga D-galaktosa, L-arabinosa, dan L-ramnosa dalam jumlah yang beragam dan kadang terdapat gula lain dalam jumlah kecil. Beberapa gugus karboksilnya dapat teresterifikasi dengan metanol. Polimer asam anhidrogalakturonat tersebut dapat merupakan rantai lurus atau tidak bercabang. Mempunyai beberapa sifat fisik, diantaranya adalah:

Sifat-sifat Pektin

- Pektin bersifat asam dan koloidnya bermuatan negatif karena adanya gugus karboksil bebas,
- Pektin dapat larut dalam air, alkali dan dalam asam oksalat tergantung pada kadar metoksil yang di kandunginya,
- Pektin mempunyai kemampuan untuk membentuk gel jika di campur dalam larutan yang mempunyai tingkat keasaman dan kadar gula dalam perbandingan yang tepat,
- dll

Pektin adalah substansi alami yang terdapat pada dinding sel tumbuhan. Dinding sel menentukan ukuran dan bentuk sel dan menyebabkan integritas dan kekakuan jaringan tanaman. Pektin berfungsi sebagai elemen struktural pada proses pertumbuhan serta sebagai perekat dan penjaga stabilitas jaringan dan sel.

Struktur pektin memiliki kemiripan dengan struktur selulosa. Bedanya adalah pektin memiliki gugus metil ester sedangkan selulosa tidak (www.kamusq.com).

II.3 Proses Pretreatment Bahan Berlignoselulosa

Proses pretreatment diperlukan untuk mempermudah degradasi bahan berlignoselulosa, hemiselulosa dan selulosa sehingga mudah dihidrolisis dan difermentasikan secara anaerobik untuk menghasilkan metana.

Proses degradasi bahan berlignoselulosa dari limbah pertanian dipengaruhi oleh komposisi substrat limbah, kristalinitas selulosa dan ukuran partikel. Proses *pretreatment* yang dilakukan adalah secara mekanis dan kimiawi. *Pretreatment* mekanis yang dipakai adalah *milling* dan *attrition*. *Pretreatment* kimiawi bertujuan untuk menghancurkan ikatan lignin sehingga komponen hemiselulosa dan selulosa lebih mudah didegradasi. Beberapa *pretreatment* kimiawi bahan diantaranya adalah *pretreatment* asam dan *pretreatment* basa dan *pretreatment* ammonia (Mosier dkk., 2005). *Pretreatment thermal* dilakukan dengan *wet oxidation* (Fox dan Noike, 2004).

Selain menggunakan pretreatment kimiawi dan mekanis, *pretreatment* biologis juga dipakai dalam proses degradasi lignoselulosa. Salah satu *pretreatment* biologis yang dipakai adalah penggunaan *rumen fluid* atau cairan rumen (Baba dkk. 2013).

Penelitian mengenai perombakan lignin selama ini banyak dilakukan pada jamur *wood rot fungi*, hanya beberapa penelitian yang melaporkan penggunaan bakteri sebagai perombak lignin (Odier dkk., 1981). Hasil penelitian Ruttimann dkk., (1991) menunjukkan bahwa bakteri memiliki kemampuan enzimatis dalam penggunaan senyawa aromatik bercincin (*aromatic ring*) dan rantai samping yang ada pada lignin. Bakteri juga berperan dalam perombakan lebih lanjut pada senyawa *intermediate* hasil perombakan jamur (Ruttimann dkk., 1991). Dua kelompok bakteri perombak lignin adalah *Pseudomonas* dan

Flavobacterium (Subba Rao, 2001). Genus bakteri perombak lignin lainnya adalah *Micrococcus* dan *Bacillus* yang diisolasi dari sampah domestik (Martani dkk., 2003), kedua isolat ini dilaporkan mampu mendegradasi lignin masing-masing 75 % dan 78 %.

Enzim perombak lignin dihasilkan oleh aktinobakteria dari genus *Streptomyces*. Walaupun biodegradasi lignin umumnya terjadi secara aerob, namun beberapa peneliti telah melaporkan bahwa mikroba anaerob dalam rumen dipercaya dapat merombak lignin (Peres dkk., 2002, dan protein enzim serupa lakase dari bakteri telah diisolasi dan digunakan dalam proses pembuatan kompos.

Beberapa penelitian mengenai perombakan anaerob untuk mengubah biomassa lignoselulosa menjadi metana telah dilakukan, namun dibutuhkan pengembangan lebih lanjut dari teknologi ini, misalnya dengan pemilihan bakteri yang toleran terhadap lingkungan agar diperoleh potensi ekonominya. Akin dan Benner (1988) mengatakan bahwa bakteri rumen memiliki efektivitas lebih tinggi dibandingkan jamur dalam merombak lignin menjadi gas. Derivat lignin dalam lingkungan anaerob merupakan prekursor pembentuk gas metan (Colberg, 2001).

Contoh perbandingan kecepatan degradasi selulosa setelah produksi metana pada kondisi dan pretreatment yang berbeda ditunjukkan dalam Tabel dibawah ini.

Tabel II.2 Perbandingan Rate Degradasi Selulosa Pada Berbagai Kondisi

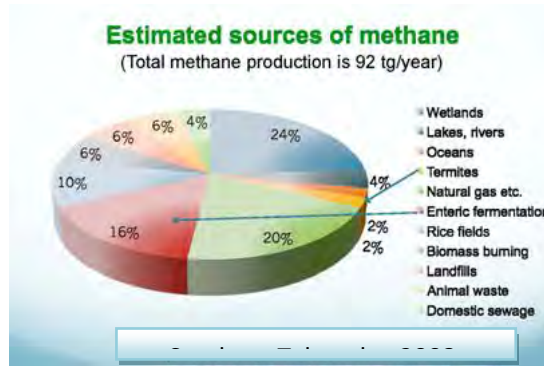
<i>Pretreatment</i>	Kondisi	Biomassa	Degradation Rate (%)	Peneliti
Tanpa Pretreatment	-	Pulp, paper sludge	25	Lin dkk. (2011)
Kimiawi (alkali)	37°C, 6 Jam	Pulp, paper sludge	65,35	Lin dkk. (2009)

Thermal (Wet Oxidation)	190°C, 1 jam	Newspaper	88	Fox dan Noike (2004)
Biologis (Rumen Fluid)	37°C, 6 Jam 37°C, 24 Jam	Lmbah Kertas Limbah Kertas	87.9 85.8	Baba dkk. (2013) Baba dkk. (2013)

Sumber : Baba dkk. (2013)

II.4 Metana

Metana adalah senyawa hidrokarbon gugus alkana dengan satu atom C tunggal (C1) dan empat ikatan tunggal atom hidrogen (Fessenden, 1986). Metana memiliki titik didih -161.5°C dan titik beku -183°C (Solomons, 1976). Metana bisa didapatkan secara alami dari alam, dan juga bisa didapatkan dari proses anaerobic bahan organik. Metana yang berasal dari proses *enteric fermentation* / hewan ternak, adalah salah satu sumber dari *green house gas* (GHG) (Takeneka, 2008). Potensi efek gas rumah kaca yang dihasilkan oleh metana 23x lebih kuat dari efek yang ditimbulkan oleh karbondioksida. Total estimasi sumber metana seluruh dunia adalah 92 ton gros per tahun, dengan komposisi 24 % dari lahan gambut, 20 % dari *natural gas*, 16 % dari *enteric fermentation* data dari IPCC tahun 1992. Sebagian besar proses *enteric fermentantion* adalah proses yang terjadi pada rumen (Takeneka, 2008). Seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.5



Gambar II.8 Estimasi sumber metana (Takaneka, 2008)

Berdasarkan sumbernya, komposisi *property* CH₄ bisa dilihat dari Tabel II.3 dengan komposisi CH₄ terbesar adalah pada biogas sebanyak 70 – 90% CH₄ dan gas alam sebanyak 90%. Salah satu kekurangan dari CH₄ yang bersumber dari biogas adalah kandungan H₂S dan CO₂ yang masih tinggi dari pada CH₄ yang bersumber dari gas alam.

Tabel II.3 Komposisi Rata-Rata Properti dari CH₄ pada Sumber Biogas yang Berbeda

Gas	Biogas	Landfill gas	Natural Gas
CH ₄	70-90	65-65	90
Hydrocarbon (%)		0	9
H ₂ (%)		0-3	0
CO ₂ (%)	0-40	15-50	1
N ₂ (%)	0.2	5-40	0.3
O ₂ (%)		0-5	0
H ₂ S (ppm)	0 - 4000	0-100	3
NH ₃	100	5	0
Heating value, (kWh/Nm ³)	6.5	4.4	11.0

Sumber : Grande, 2007

II.4.1 Sifat Fisik dan Kimia Metana

Sifat fisika metana sebagai berikut :

- Berat molekul : 16,04 gram/mol
- Densitas : $7,2 \times 10^{-4}$ gram/ ml (pada 1 atam dan 0°C)
- Titik didih : $-161,4^{\circ}\text{C}$
- Titik leleh : $-182,6^{\circ}\text{C}$
- Nilai kalor CH_4 : 13.279,302 Kkal/kg
(Fessenden, 1989)
- Nilai kalor biogas: 6.720 – 9660 Kkal/kg (Harasimowicz dkk., 2007)
- d_p : $3,8^{\circ}\text{A}$ (Wen-Hui Lin dkk., 2001)
- T_c : $109,4\text{ K}$ (Pabby dkk., 2009)
- Solubilitas metana dalam air dapat dilihat dalam Tabel II.4

Tabel II.4 Solubilitas Metana dalam Air (Perry, 1997)

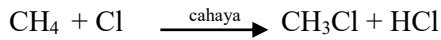
T, $^{\circ}\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30	35
$10^{-4} \times \text{H}$	2,24	2,59	2,97	3,37	3,76	4,13	4,49	4,86
T, $^{\circ}\text{C}$	40	45	50	60	70	80	90	100
$10^4 \times \text{H}$	5,20	5,51	5,77	6,26	6,66	6,82	6,92	7,01

Sifat kimia metana (Fessenden, 1989) sebagai berikut:

- Reaksi pembakaran sempurna gas metana menghasilkan gas karbondioksida dan uap air.

$$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{bunga api}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

- Reaksi halogenasi gas metana menghasilkan klorometana dan HCl



II.4.2 Manfaat Biogas dalam Kehidupan

Manfaat pembuatan biogas dari antara lain:

1. Gas yang dihasilkan dapat mengganti *fuel* seperti LPG atau natural gas, dimana 1,7 m³ biogas setara dengan 1 liter *gasoline*.
2. Gas yang dihasilkan dapat digunakan untuk sumber energi menyalakan lampu, dimana 1 m³ biogas dapat digunakan untuk menyalakan lampu 60 Watt selama 7 jam.
3. Limbah digester biogas, baik yang padat atau cairan dapat dimanfaatkan sebagai pupuk organik.

II.5 Mekanisme Proses Anaerobik dalam Menghasilkan Metana

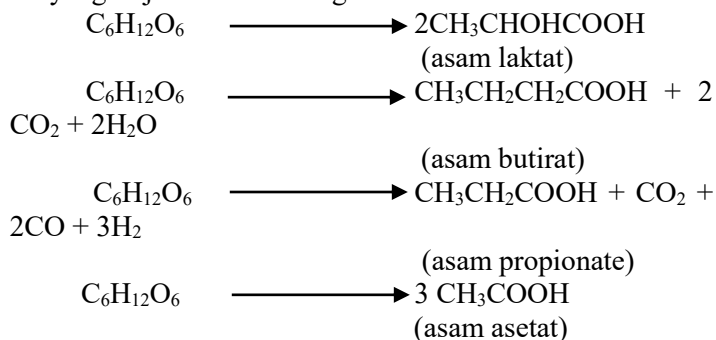
Metana adalah salah satu gas yang dihasilkan dalam proses pembuatan biogas. Biogas dihasilkan dari proses anaerobik senyawa organik kompleks, seperti lipid polisakarida, protein, lemak, asam nukleat dan lain sebagainya (Yadvika dkk., 2004). Prosesnya bisa dibagi dalam tiga tahap sebagai berikut :

1. Tahap Hidrolisis ; Proses hidrolisis memecah molekul organik kompleks menjadi unit yang lebih kecil sebagai contoh gula / monosakarida, asam amino, *alcohol*, *fatty acid*, dan senyawa *organic* lain yang lebih sederhana. Proses ini dibantu oleh bakteri *strict anaerob* seperti *Bactericides*, *Clostridia* dan *facultative anaerob* seperti *Streptococcus* (Yadvika dkk., 2004). Reaksi yang terjadi dalam proses ini sebagai berikut :

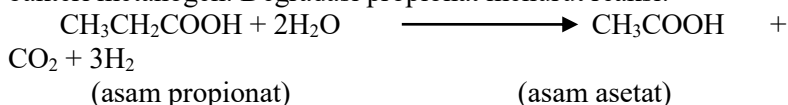


2. Tahap Acidogenesis ; pada proses ini bakteri *acidogenic* (bakteri penghasil asam) memecah molekul gula menjadi *volatil fatty acid* misalnya laktat, butirat, propionat, dan asetat,

juga terbentuk CO₂, NH₃, H₂S dan H₂ (Grande, 2007). Jenis reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Pada proses ini, bakteri acetanogen mengubah molekul organik menjadi CO₂ dan utamanya adalah asam asetat. Bakteri ini adalah *Syntrophobacter wolinii* (mendegradasi propionat menjadi asam asetat, CO₂ dan H₂) dan *Syntrophobacter wolinii* mengoksidasi asam lemak bersama dengan bakteri pengguna H₂. Propionat, asam lemak berantai panjang, alkohol, beberapa senyawa aromatik seperti benzoat dan asam – asam organik lainnya diproduksi oleh bakteri acetogen bersama – sama dengan bakteri metanogen. Degradasi propionat menurut reaksi:

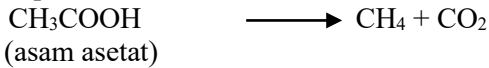


3. Tahap Metanogenesis ; pada proses ini, bakteri *Methanogenic archaea* seperti *Methanosarcina Sp* dan *Methanothrix Sp* yang mengubah H₂ dan asam asetat menjadi CO₂, CH₄ dan air, dan mengubah H₂ dan asam propionat menjadi CH₄ dengan bakteri *Methanobacterium*, *Methanococcus* (Yadvika dkk., 2004). Jenis-jenis reaksinya adalah sebagai berikut :

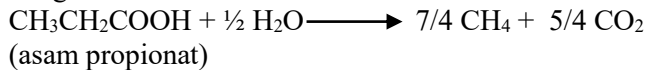
a) *Hydrogenotrophic metanogens*, proses metanogen yang menggunakan hidrogen dan bereaksi dengan karbon dioksida.



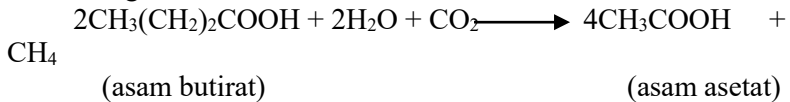
- b) *Acetotrophic metanogens*, disebut juga *acetoclastic* atau metanogen yang memecah asam asetat menjadi metana dan CO₂ oleh bakteri *Methanosarcina* Sp dan *Methanothrix* Sp.



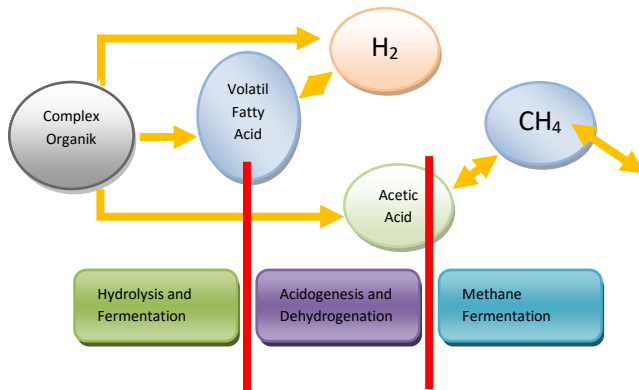
- c) Pembentukan metana dari asam propionate yang bereaksi dengan air



- d) Proses metanogenesis dengan reaksi antara asam butirat dengan air dan karbondioksida



Tiga tahap proses diatas terjadi berkesinambungan dan sinergis. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6, dimana proses metanogenesis mengontrol kecepatan pembentukan metana, karena laju reaksinya sangat lambat dibandingkan proses acidogenesis.



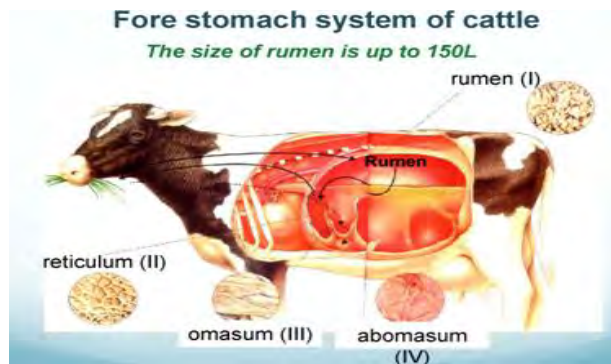
Gambar. II.9 Tahapan Proses Anaerobik Yang Sinergis dan Berkesinambungan

(Yadvika dkk., 2004).

Bakteri *methanogen* sangat cocok pada pH netral sampai basa dan sangat sensitif terhadap perubahan. Produksi metana berlangsung dalam digester dan beroperasi dalam kondisi mesofilik (293-313°K / 25–40°C) dan kondisi termofilik (323-333°K / 50-65°C) (Gavala, dkk., 2003). Digester mesofilik berfungsi secara optimal pada suhu antara 30-35°C. Gas yang dihasilkan dalam proses dibiodigester selain metana adalah karbondioksida CO₂, senyawa sulfur (H₂S), sikloalkana, air, dan kontaminan kecil (O₂, N₂, NH₃, Cl₂, F₂, dll) (Wellinger, 2009). Komposisi akhir dari biogas tergantung dari variable dan sangat bergantung pada material organik yang dipakai dalam proses (Petterson dan Wellinger, 2009).

II.6 Cairan Rumen

Rumen adalah bagian pertama (*first stomach*) didalam lambung sapi yang harus dilewati sebelum makanan dicerna lebih lanjut oleh sistem pencernaan lainnya. Ukuran rumen adalah 150 – 200 L seperti tampak pada gambar II.10.



Gambar II.10 Rumen dan tampak samping perut sapi (Takeneka, 2008)

Rumen fluid dari sapi mengandung dua quadrillion bakteri dan 1 miliar protozoa. Banyak diantara bakteri tersebut adalah mikroorganisme selulotik anaerobik, dan mampu

menghidrolisis selulosa dengan efisiensi yang tinggi, dengan waktu tinggal *solid/ solid residence time* (SRT) yang sangat pendek (sekitar 23-30 jam) (Chynoweth dkk. 2003; Hungate, 1966; Song dkk. 2005). Komposisi lengkap mikroroganisme cairan rumen berdasarkan populasinya dijelaskan dalam Tabel II.5 dibawah ini:

Tabel II.5 Komposisi Mikroorganisme Cairan Rumen

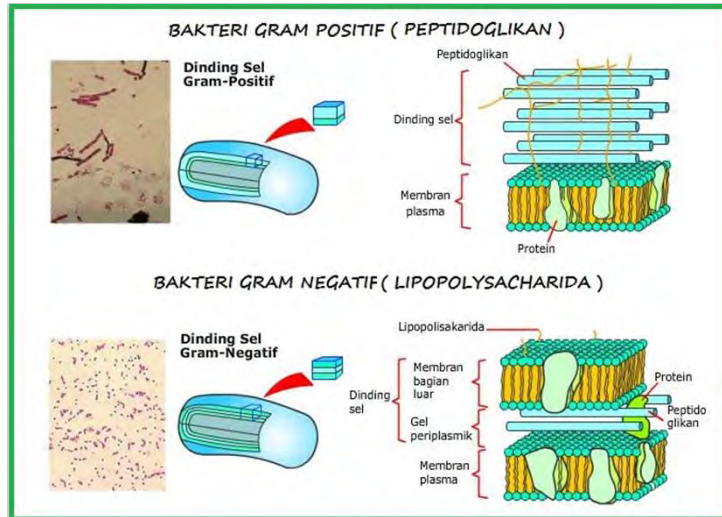
Nama Mikroorganisme	Jumlah
Protozoa	10^6 /g
Arcaea	10^8 /g
Bakteri	10^{10} /g
Fungi	10^4 /g

(Sumber : Takeneka, 2008)

Fungsi cairan rumen menurut Takeneka (2008) adalah mendegradasi fiber, menghasilkan protein, menghasilkan VFAs, memecah nutrisi, dan menghasilkan metana.

Bakteri pada rumen umumnya terdiri dari gram positif dan gram negatif. Bila bakteri menunjukkan warna ungu, maka dikelompokkan pada jenis bakteri gram positif, dan bila bakteri menunjukkan warna merah maka dikelompokkan pada jenis gram negatif. Hal ini untuk membedakan jenis bakteri berdasarkan ketebalan lapisan peptidoligen dengan ketebalan 20-80 nm pada bakteri gram positif dan 78 nm pada bakteri gram negative (Fitria, 2016). Bakteri gram positif seperti *Staphylococcus aureus* (bakteri patogen yang umum pada manusia) hanya mempunyai membran plasma tunggal yang dikelilingi dinding sel tebal berupa peptidoligen. Sekitar 90% dari dinding sel tersebut tersusun atas peptidoligen sedangkan sisanya berupa molekul lain bernama asam teikhoat. Di sisi lain, bakteri gram negatif (seperti *E. coli*) memiliki sistem membran ganda di mana membran pasmanya diselimuti oleh membran luar permeabel. Bakteri ini mempunyai dinding sel tebal berupa peptidoligen, yang terletak di antara

membran dalam dan membran luarnya yang dapat dilihat pada Gambar II.11 (Wikipedia, 2014).



Gambar II.11 Struktur dinding bakteri Gram positif dan bakteri Gram negatif

Jenis bakteri utama rumen (Takeneka, 2008) menurut dengan fungsinya bisa dilihat dalam Tabel II.6 dibawah ini:

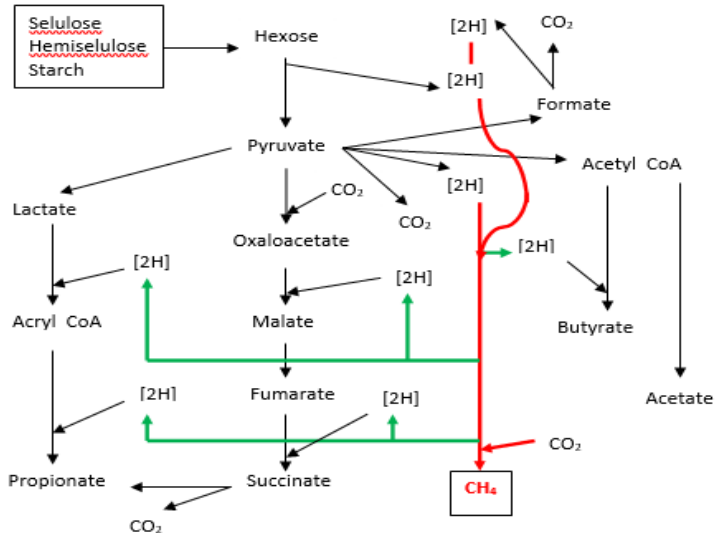
Tabel II.6 Bakteri Utama Rumen (Takeneka, 2008)

Fungsi	Jenis Bakteri	Morfologi Bakteri
Pendegradasi selulosa	- <i>Fibrobacter succinogens</i> - <i>Ruminococcus Albus</i> - <i>Ruminococcus flavefaciens</i>	Gram -, batang/ rods Gram +, coccus/cocci Gram +, coccus/cocci
Pemakan hemiselulosa dan pectin	- <i>Prevotella ruminocola</i> - <i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>	Gram -, batang/rods Gram +, batang/rods
Starch Fermenter (pemfermentasi)	- <i>Ruminobacter amylophilus</i>	Gram -, rods Gram +, rods

pati)		- <i>Streptococcus bovis</i>	
Pemakan organik	asam	- <i>Megasphaera elsdenii</i> - <i>Selenomonas ruminantium</i>	Gram -, cocci Gram -, rods

Setiap tahun jumlah hewan ternak diseluruh dunia meningkat 15 miliar ekor, dengan jumlah total sebanyak 3 billion sapi. Yang membutuhkan 10000 MT material berselulosa untuk di konsumsi (Takeneka, 2008). Jadi sumber mikroba rumen sangat melimpah untuk dimanfaatkan. Potensi limbah cairan rumen di RPH Pegirian Surabaya adalah 260 ekor sapi (rata-rata yang dipotong tiap hari) x 200 L = 5200 liter/hari atau dalam satu bulan sekitar 7800 ekor sapi atau 1.560.000 liter/per bulan (www.kanalsatu.com).

Mekanisme Produksi Metana Secara Anaerob di dalam Rumen



Gambar II.12 Mekanisme produksi metana di dalam rumen (Takeneka, 2008)

Seperti pada Gambar II.11 selulosa, hemiselulosa dan *starch* (bubur pati) akan terhidrolisi menjadi glukosa yang akan dipecah menjadi hexosa, kemudian hexosa akan menghasilkan asam piruvat dan dua atom hydrogen. *Pyruvate* akan terurai lagi menjadi asam laktat, asam format, oxaloasetat, *acetyl CoA*, karbondioksida, dan dua atom hydrogen. Kemudian karbondioksida yang terbentuk akan bereaksi dengan oxaloasetat menjadi asam malat, sedangkan hydrogen yang terbentuk akan bereaksi dengan asam laktat menjadi *Acry CoA*, *Acry CoA* akan bereaksi lagi dengan sisa hydrogen menjadi asam propionat. Hydrogen juga akan bereaksi dengan asam malate membentuk asam fumarat. Asam fumarat juga bereaksi dengan hydrogen membentuk *succinate*, sedangkan *succinate* akan terurai menjadi CO₂ dan asam propionat.

Asam format yang terbentuk dari piruvat akan terurai menjadi CO₂ dan H₂. *Asetyl CoA* akan bereaksi dengan hydrogen membentuk butirat, dan sisanya akan terurai menjadi asam asetat. CH₄ akan terbentuk sebagai produk akhir dari reaksi antara H₂ dengan CO₂.

Tabel II.7 Substrat untuk Bakteri *Methanogens* di dalam Rumen

Jenis Bakteri	Substrat
Methanobacteriaceae: - <i>Methanobacterium formicicum</i> - <i>Methanobrevibacter ruminantium</i> - <i>Metanobrevibacter smithii</i> - <i>Methanobrevibacter curvatus</i> - <i>Metnanosphaera stadmanae</i>	H ₂ /CO ₂ , Formate
Methanomicrobiaceae : - <i>Methanomirobium mobile</i>	H ₂ /CO ₂ , Formate (tidak menggunakan asetat)
Methanosarcinaceae : - <i>Methanosarcina mazei</i> - <i>Methanosarcina barkeri</i>	Asetat, Methanol, Metyilamines → CH ₄

II.7 Kotoran Sapi

Kotoran sapi mengandung sedikit selulosa, lignoselulosa, lignin, dan komponen organik yang baik untuk pertumbuhan bakteri dalam produksi biogas (Corro dkk., 2013). Kotoran sapi mengandung bakteri dan mikroorganisme sebagai berikut,; *Clostridium*, *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Enterobacteriaceae* (*E. Coli*), *Ruminococcus*, dll (Alfa dkk., 2014).

Populasi bakteri didominasi oleh bakteri strict anaerob; seperti : *Bacteroides sp*, *Colistridium sp*, dan *Bifidobacterium*, kemudian bakteri facultative anaerob dan patogen seperti *Enterobacteriaceae*; seperti *E. Coli*, *Salmonella sp*, *Shigella sp*, dll, bakteri-bakteri yang lain juga mengikuti secara konsisten, sebanyak 43 jenis bakteri (Dowd dkk., 2008).

Seperti yang terlihat pada tabel II.8 bakteri *Ruminococcus sp*. hanya terdapat 3.57% dari total populasi bakteri yang ada, bakteri ini adalah bakteri pendegradasi selulosa yang berada dalam jumlah yang sedikit daripada bakteri lainnya. Sedangkan bakteri pendegradasi hemiselulosa dan lignoselulosa tidak ditemukan. Fungsi bakteri dan fungi pada kotoran sapi adalah membebaskan nitrogen, *Basillus* dan *Pseudomonas* berfungsi melarutkan fosfat sebagai biofertilizer, *Basillus* juga melarutkan silikat dan zinc untuk menghidupkan *Rhizobakteria*, *Aspergillus* dan *Penicilicum* juga berfungsi melarutkan *phosphate* (Alfa dkk., 2014)

Tabel II.8 Bakteri yang Terdapat pada Kotoran Sapi (n = 20)

ID	Nomer Sequen dari tiap genus	Jumlah sample sapi yang terisi tiap genus	Rata-rata % populasi pada setiap sapi (STD DEV)
Jenis Patogen dan bakteri lain-nya:			
<i>Clostridium sp</i>	8701	20	19 (3.57)
<i>Bacteriodes sp</i>	4326	20	9.26 (2.17)

<i>Porphyromonas sp</i>	3435	20	7.34 (2.28)
<i>Alistipes sp</i>	3051	20	6.61 (1.35)
<i>Lacnospireae-like</i>	2716	20	5.7 (2.77)
<i>Prevotella sp</i>	2499	20	5.47 (2.13)
<i>Porphyromonas-like</i>	2097	14	6.37 (2.02)
	1871	20	4.11 (2.36)
<i>Bacteroidales sp</i>	1753	20	3.73 (2.18)
<i>Lachnospira sp</i>	1464	19	3.42 (1.97)
<i>Akkemansia sp</i>	1335	20	2.95 (1.91)
<i>Enterococcus sp</i>	883	20	1.88 (0.88)
<i>Firmicutes sp</i>	751	20	1.59 (0.62)
<i>Oscilospira sp</i>	747	13	2.6 (3.19)
<i>Prevotellaceae sp</i>	638	20	1.35 (0.76)
<i>Cytophaga sp</i>	598	19	1.31 (0.53)
<i>Eubacterium sp</i>	575	15	1.65 (0.75)
<i>Francisella sp</i>	534	20	1.15 (0.58)
<i>Papillibacter sp</i>	498	18	1.13 (0.52)
<i>Spiroplasma sp</i>	490	19	1.04 (0.77)
<i>Sedimentibacter sp</i>	411	18	0.93 (0.54)
<i>Treponema sp</i>	409	19	1.14 (0.86)
<i>Victivallis sp</i>	371	13	0.71 (0.49)
<i>Peptococcus sp</i>	310	19	0.68 (0.75)
<i>Echerichia sp</i>	254	17	0.54 (0.24)
<i>Anaerotunas sp</i>	245	20	0.9 (0.44)
<i>Anaerophaga sp</i>	216	10	0.46 (0.23)
<i>Acidaminococcus sp</i>	206	20	0.59 (0.29)
	194	13	0.55 (0.31)
<i>Paenibacillus sp</i>	193	15	0.53 (0.26)
<i>Streptococcus sp</i>	191	15	0.81 (0.94)
<i>Fucophilus sp</i>	191	11	0.78 (0.39)
<i>Flavabacteriaceae sp</i>	190	10	0.53 (0.29)
	187	15	0.64 (0.42)
<i>Alterococcus sp</i>	169	11	0.56 (0.41)
<i>Chrysobacterium sp</i>	168	13	0.44 (0.30)
<i>Catabacter sp</i>	149	15	0.59 (0.41)

<i>Unknown Cluster</i>	146	11	0.41 (0.29)
<i>Peptosetretptococcus sp</i>	141	15	0.45(0.24)
<i>Roseburia sp</i>	117	11	0.37 (0.25)
<i>Sporabacter sp</i>	94	11	0.29 (0.15)
<i>Clostriceae sp</i>			
<i>Adholeplasma sp</i>			
<i>Unknown-Cluster</i>			
Jenis Bakteri rumen: <i>Ruminococcus sp</i>	3286	20	3.57 (1.35)

Sumber : Dowd dkk., 2008

II.8 Kotoran Luwak

Luwak memiliki nama latin *Paradoxurus hermaphroditus* termasuk family Viverridae bersama dengan jenis musang, genet dan lisang dengan total 71 spesies yang berbeda. Luwak dapat dilihat pada Gambar II.10 merupakan mamalia kecil bersifat nokturnal dan merupakan pemakan buah sebagai sumber makanan utama, dan mamalia serta serangga kecil. Luwak berasal dari Asia Selatan dan Tenggara, tapi mereka bisa ditemukan di seluruh Eropa Selatan-Barat, Asia, Timur India, Afrika, dan Madagaskar. (Bongiovanni, 2014).



(Sumber:<https://cluwak.com/kopi-luwak-coffee-gold-label>)

Gambar II.13 Luwak (*Paradoxurus hermaphroditus*) pemakan buah kopi

Di Indonesia, luwak terkenal sebagai hewan mamalia yang dimanfaatkan petani kopi untuk membantu fermentasi biji kopi dengan menggunakan pencernaannya. Luwak memakan biji kopi yang sudah matang, berwarna merah, yang kemudian dieskresikan berupa feses. Namun, buah kopi yang dimakan tersebut tidak dapat dicerna sempurna, bagian biji buah kopi yang terdapat dalam sistem pencernaannya dikeluarkan bersama feses dalam keadaan masih utuh seperti yang terlihat pada Gambar II.13.



(Sumber: www.kabarbisnis.com)

Gambar II.14 Biji Kopi Pada Feses Luwak

Dari Gambar II.12 di atas, terlihat biji kopi yang sudah tidak lagi dilapisi oleh kulit buah kopi, sehingga dapat diketahui bahwa kulit buah kopi yang dimakan oleh luwak mampu dicerna dengan baik dalam pencernaan luwak. Berdasarkan hasil penelitian Erliza Noor, dikutip dari www.news.okezone.com menyatakan bahwa dalam pencernaan/feses luwak terdapat bakteri-bakteri xilanolitik, selulolitik dan proteolitik yang mampu menguraikan senyawa selulosa, hemiselulosa dan protein. “Dari hasil isolasi, dipilih bakteri dari ketiga kelompok tersebut yang memiliki aktivitas enzim tertinggi. Kemudian diperoleh bakteri *Stenotropomonas sp* MH34 (bakteri xilanolitik), *Proteus penneri* (bakteri selulolitik), dan *Bacillus aerophilus* (bakteri proteolitik) untuk digunakan pada fermentasi padat kopi”.

Dari hasil penelitian tersebut dapat ditarik hipotesa bahwa untuk menyelesaikan masalah karena keberadaan beberapa material beracun seperti alkaloid, tannin dan polyphenolik yang sangat menghambat proses degradasi biologis dalam proses pembuatan biogas.

II.9 Faktor Umum Yang Berpengaruh dalam Proses Anaerobik

Proses anaerobik yang menggunakan mikroorganisme sangat bergantung pada pH, temperatur, HRT, C/N ratio, dan lain-lain, yang secara relatif adalah proses lambat (Yadvika dkk., 2004). Berikut ini adalah hal yang berpengaruh dalam proses anaerobik :

1. Temperatur

Temperatur memiliki pengaruh yang besar pada proses anaerob, proses anaerob bisa terjadi dalam tiga temperatur yang berbeda, yaitu : *psyrphilic* (<30°C), *mesophilic* (30-40°C), dan *thermophilic* (50-60°C). Bakteri anaerob berada dalam kondisi sangat aktif pada kondisi *mesophilic* dan *thermophilic* (Mital, 1996; Umetsu dkk. 1992; Maurya dkk. 1994; Takizawa dkk. 1994 ; Desaki dan Madamwar, 1994; Zannaki dkk. 1996)

2. pH

pH adalah faktor penting dalam proses anaerob. pH optimum didalam digester adalah 6.8 – 7.2. Jumlah CO₂ dan *volatile fatty acid* akan berpengaruh pada pH digester. Untuk fermentasi anerobik, konsentrasi VFA, asam asetat sebaiknya dibawah 2000 mg/l (Yadvika dkk., 2004). Pada pH diatas 5 efisiensi produksi CH₄ lebih dari 75 % (Jain dan Mattiason, 1998).

3. Pretreatment

Pretreatment diperlukan untuk menaikkan *yield* metana dalam proses anaerobik. *Pretreatment* bertujuan memecah struktur komplek senyawa organik menjadi molekul yang lebih sederhana, sehingga bisa diurai oleh mikroorganisme. *Pretreatment* bisa dilakukan dengan berbagai metode seperti berikut ini (Yadvika dkk., 2004): *Pretreatment* dengan alkali atau asam, *predigestion subtract* yang masih baru, termokimia ultrasonik, *ensilasi feed*.

4. Ukuran Partikel

Ukuran substrat tidak boleh terlalu besar karena akan menyulitkan mikroba untuk menguraikannya. Ukuran partikel yang lebih kecil bisa memaksimalkan luas permukaan untuk

proses adsorbs substrat yang akan menghasilkan naiknya aktivitas mikroba sehingga bisa menaikkan produksi gas (Yadvika dkk., 2004).

5. C/N Ratio

Perbandingan karbon dengan nitrogen secara umum sudah diketahui bahwa selama proses anaerobik, mikroorganisme menggunakan 25-30 kali lebih banyak karbon dari pada nitrogen, sehingga C/N Ratio yang dibutuhkan dalam proses anaerobik adalah 20-30/ 1 C terhadap N (Bardiya dan Gaur, 1997; Malik dkk. 1987), sedangkan untuk perbandingan COD : N : P untuk proses anaerob adalah 1000 : 12,5 : 2,5 (Yuniarta dan Reapradana, 2007).

6. Pelarutan Substrat

Karakteristik substrat akan diubah dengan pelarutan sederhana. Air akan mengurangi konsentrasi beberapa unsur seperti nitrogen dan sulfur yang akan mengganggu proses anaerobik. Konsentrasi solid yang tinggi akan menghambat dekomposisi anaerobik (Yuniarta dan Reapradana, 2007).

7. Pengadukan

Pengadukan dibutuhkan untuk memberikan kontak yang lebih besar antara mikroorganisme dan substrat sehingga akan memperbaiki proses *digestion* (Yadvika dkk., 2004). Pengadukan juga berguna untuk memperbaiki produksi gas. (Mohanrao, 1974 ; Aubart dan Farinet, 1983 ; Van dan Faber, 1993).

8. *Seeding of Biogas Plant*

Seringkali diperlukan untuk menambahkan *seeding bacteria* kedalam digester untuk *start-up* proses anaerobik. Penambahan inokulum bertujuan menaikkan *yield* gas dan metana pada biogas (Yadvika dkk., 2004). Penambahan inokulum memungkinkan untuk menaikkan *yield* gas dan untuk mengurangi waktu tinggal (Dangaggo dkk., 1996; Kanwar dan Guleri, 1995 ; Kotsyurbenko dkk. 1993).

9. Solid Concentration

Jumlah substrat yang bisa difermentasikan dari feed dalam satuan volume of *slurry* (VS) didefinisikan sebagai konsentrasi *solid*. Proses fermentasi tidak stabil pada konsentrasi *solid* 7% (kotoran hewan) dan pada level 10% menyebabkan *fermenter overload* (Baserja, 1984). Konsentrasi *solid* 7-9% adalah yang terbaik (Zennaki dkk., 1996). Konsentrasi *solid* bisa juga dinyatakan dengan TS (Total Solid). Terdapat tiga *range* kandungan *solid* yaitu:

- Sistem *Low Solid (LS) Anaerobic Digestion*, mengandung kurang dari 10% *Total Solid* (TS).
- Sistem *Medium Solid (MS) Anaerobic Digestion*, mengandung 15 hingga 20% *Total Solid* (TS).
- Sistem *High Solid (HS) Anaerobic Digestion*, mengandung 22 hingga 40% *Total Solid* (TS). Ketika kandungan total *solid* dinaikkan, maka volume digester menurun, karena jumlah air yang dibutuhkan berkurang

II.10 Batch Process

Menurut Iman (2008), *Batch Process* merupakan fermentasi dengan cara memasukkan media dan inokulum secara bersamaan ke dalam bioreaktor dan pengambilan produk dilakukan pada akhir fermentasi. Pada *system batch*, bahan media dan inokulum dalam waktu yang hampir bersamaan dimasukkan ke dalam bioreaktor, dan pada saat proses berlangsung akan terjadi perubahan kondisi di dalam bioreaktor (*nutrient* akan berkurang dan produk serta limbah).

II.10.1 Keuntungan System Batch

Pada *system fermentasi batch*, pada prinsipnya merupakan sistem tertutup, tidak ada penambahan media baru. Batch fermentation banyak diterapkan dalam dunia industri karena kemudahan dalam proses sterilisasi dan pengontrolan alat (Gunawan, 2010).

II.11 Metode Untuk Meningkatkan Produksi Biogas

Metode tersebut adalah penggunaan beberapa aditif yang dipakai dalam menaikkan produksi gas seperti :

1. Green biomass

Additive biologis seperti tanaman yang berbeda-beda, limbah jagung, kultur mikroba dan lain-lain. Bubuk daun dari beberapa tanaman dan legume (seperti gulmohar, *Leucacena leucocephala*, *Acacia auriculiformis*, *Dalbergia sisoo* dan *Eucalyptus tereticonius*) sudah ditemukan bisa menstimulasi produksi gas antara 18 % dan 40 % (SBOBD, China, 1979; Chowdhry dkk., 1994). Additive tanaman juga bisa memperbaiki kondisi terbaik untuk kecepatan produksi gas didalam reactor seperti pH, inhibition/promotion proses acetogenesis dan methanogenesis untuk yield yang terbaik (Yadvika dkk., 2004). Penggunaan Alkali (1 % NaOH untuk 7 hari) pada sisa tanaman (lantana, wheat straw, apple leaf litter dan peach leaf litter) ketika digunakan sebagai supplement pada kotoran sapi menghasilkan 2 kali lipat kenaikan biogas dan CH₄ (Dar dan Tandon, 1987). Penambahan *Ageratum* yang sudah dihancurkan menghasilkan 43 % dan penambahan *Euphorbia tirucalli L.* menghasilkan 14 % gas lebih banyak dibandingkan dengan kotoran sapi murni (Kalia dan Kanwar, 1989; Rajasekaran, 1989; Trujillo dkk., 1993).

2. Microbial Strains

Selain penggunaan green biomass, bahan *additive* yang penting adalah penggunaan *strain* beberapa bakteri dan jamur untuk meningkatkan produksi gas dengan menstimulasi aktivitas enzim tertentu. *Strain* bakteri selulosa seperti *actinomycetes* dan campuran konsorsium bakteri telah ditemukan bisa memperbaiki produksi biogas pada *range* 8.4 sampai dengan 44 % pada biogas kotoran sapi (Tirumale dan Nand, 1994; Attar dkk., 1998). Semua *strain* menunjukkan batas aktivitas semua enzim yang mempengaruhi degradasi selulosa, viz. C1 enzim, enzim *exglucanase*, *endoglucanase*, *beta glucosidase*. Aktivitas enzim *endoglucanase* menjadi hal paling penting untuk hydrolysis selulosa (Yadvika et al, 2004).

II.12 Hasil Penelitian Sebelumnya

Hasil penelitian sebelumnya yang mendasari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. G. Corro dkk. (2013) memproduksi metana menggunakan biomassa dari pulp kopi yang dicampur dengan kotoran sapi. kecepatan konversi metana pada substrat campuran pulp kopi dengan kotoran sapi sangat rendah, dalam 1,5 bulan pertama masih dibawah 10 % dan 2 bulan *digestion time* masih sekitar 30 %.. Walaupun pada konsentrasi metana campuran menghasilkan yield yang besar dari pada substrat lainnya namun SRT nya sangat lama, seperti yang digambarkan pada Gambar 2.14. dibawah ini.

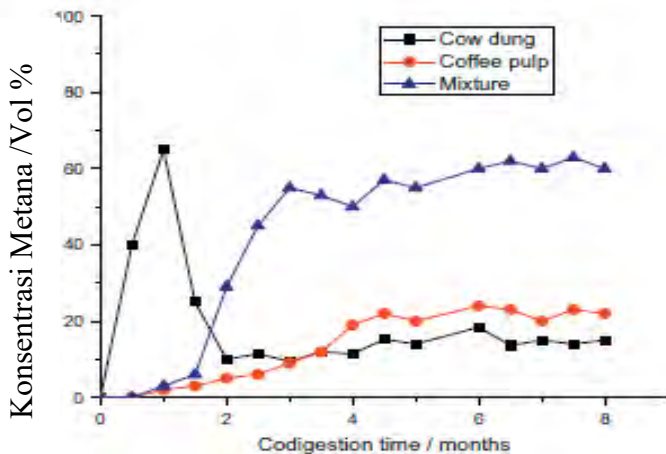


Fig. 7. Evolution of CH_4 (vol.%) in the biogas yield from cattle manure, coffee-pulp-

Waktu tinggal/bulan

Gambar II.15 Evolusi CH_4 (% V) didalam yield biogas darkotoran ternak dan limbah pulp kopi (Corro, dkk. (2013)

2. Yasunori Baba, dkk. (2013) melakukan penelitian yang bertujuan untuk memperbaiki efisiensi produksi metana dari biomassa, dengan menggunakan cairan rumen sebagai pretreatment dan mengurangi beban plant pemrosesan limbah rumah pemotongan hewan, dari penelitian tersebut didapatkan hasil sebagai berikut; kecepatan degradasi biomassa NDF (dihitung dengan *neutral detergent fiber*) meningkat setelah produksi metana, dari 63.9 % pada *control*, menjadi 74.8 % pada (sample 6 jam) dan 75.3 % pada (sample 24 jam). Kemudian kecepatan degradasi selulosa naik dari 76.5 % menjadi 87.9 % pada sample 6 jam, dan dari 76.5 % menjadi 85.8 % pada sampel 24 jam. Dan kecepatan degradasi hemiselulosa juga meningkat, dari 40.6 % menjadi 55.2 % pada sample 6 jam, dan dari 40.6 % menjadi 57,5 % pada sample 24 jam dan untuk lignin hanya 10.7 % yang terdegradasi pada control, dimana 39.4 % pada sample 6 jam, dan 51.8 % pada sampel 24 jam. Yield methane yang dihasilkan pada control 68.2 ml, pada sample 6 jam, 177,7 ml, dan pada sample 24 jam adalah 142 ml., sehingga methane yield yang dihasilkan 60.8 % pada control, 73.4 % pada sample 6 jam, dan pada 64.2 % pada sample 24 jam.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan di Laboratorium Teknologi Biokimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember – Surabaya pada bulan Februari sampai dengan Juni 2016 .

III.2. Bahan dan Alat

III.2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah kulit kopi, kotoran luwak, cairan rumen, kotoran sapi, aquades, CH_3COONa , NH_4Cl , KH_2PO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, yeast extract, kertas saring Whattman, kain saring, kertas tisu, NaOH , H_2SO_4 , indikator pH universal, gas metana (*Ultra High Purity*), gas CO_2 (*Ultra High Purity*) dan gas H_2 (*Ultra High Purity*).

III.2.2 Alat Penelitian

Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah *Hot plate & stirrer (Snijders)*, *Analitical balance (OHAUS)*, *Incubator shaker (Certomat U)*, tabung reaksi, gelas ukur (pyrex), corong kaca, pipet volumetrik (pyrex), pipet tetes, gelas beker (pyrex), labu ukur (pyrex), erlemeyer (pyrex), *Furnance Linn High Therm VMK 135*, Oven (*VWR Scientific 1350 G*), ayakan ukuran 35 mesh, Spatula, *vacuum pump (Welch vacuum)*, rak kayu, kuvet, rangkaian alat reaktor *batch*, kain saring, corong, sarung tangan, masker, ember, thermometer, cawan keramik, syringe, gas holder, gas chromatography (*GC -2010 Plus-SHIMADZU*).

III.3. Variabel Penelitian dan Kondisi Operasi

III.3.1. Variabel *pretreatment* substrat

Pada *pretreatment* substrat dilakukan *pretreatment* secara biologi dengan menggunakan kotoran luwak dengan variasi jumlah kotoran luwak yang ditambahkan dan lama waktu perendaman. Dari setiap sampel kulit kopi dilakukan percobaan secara triplo dan dari keseluruhan percobaan akan diambil variable terbaik dalam jumlah kotoran luwak yang ditambahkan dan lama waktu perendaman untuk tujuan penurunan kandungan inhibitor (*tannin*, *pectin*, *polyphenol* dan *cafein*) terbesar. Variabel *pretreatment* secara biologi dengan menggunakan kotoran luwak dengan variasi jumlah kotoran luwak yang ditambahkan dan lama waktu perendaman dapat dilihat pada **Tabel III.1.**

Tabel III.1 Variabel *pretreatment* substrat

Sampel	Lama waktu fermentasi (hari)								
	1			2			3		
	Jumlah cairan kotoran luwak yang ditambahkan (ml)								
Kulit kopi	75	100	125	75	100	125	75	100	125

Tabel III.2 menunjukkan variasi substrat jenis mikroorganisme dan air dalam digester yang dilakukan bertujuan untuk membandingkan hasil biogas yang dihasilkan dari substrat tanpa *pretreatment* dan dengan *pretreatment* pada setiap digester.

Tabel III.2 Variabel campuran dalam digester

No	Substrat	Mikroorganisme	Air	Kode Digester
1.	Kulit kopi 9% (tanpa <i>pretreatment</i>)	Rumen fluid 45,5% Kotoran sapi 45,5% Kotoran sapi 22,75% + Rumen fluid 22,75%	45,5%	CR KS CR-KS

2.	Kulit kopi 9% (dengan <i>pretreatment</i>)	Rumen fluid 45,5% Kotoran sapi 45,5% Kotoran sapi 22,75% + Rumen fluid 22,75%	45,5%	KL-CR KL-KS KL-CR- KS
----	--	--	-------	--

III.3.2 Variabel Waktu Sampling

Selama fermentasi anaerobik dilakukan analisa setiap lima hari sekali. Adapun analisa yang dilakukan adalah sebagai berikut :

Tabel III.3 Waktu sampling

No	Hari Ke-	Analisa
1	0	Kadar selulosa, lignoselulosa, dan hemiselulosa awal, <i>lignin</i> , <i>pectin</i> , <i>tannin</i> , <i>polyphenol</i> , <i>cafein</i> , pH, C/N rasio, % VS, %TS, COD
2	1	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
3	5	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
4	10	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
5	15	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
6	20	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
5	25	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
6	30	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
7	35	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂), VFAs, pH, COD, % VS, %TS
8	40	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ S), VFAs, pH, COD, % VS, %TS dan Heating Value

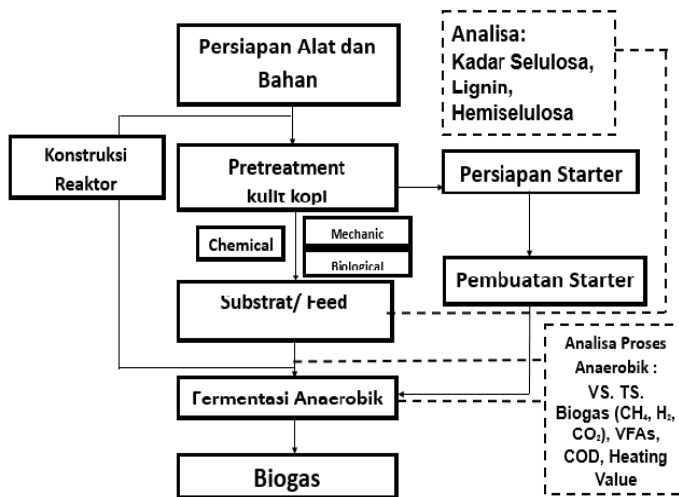
III.3.3 Kondisi Operasi Penelitian

Volume Reaktor	: 6 liter
Volume Kerja	: 3,6 iter
T Operasi	: 30 – 45 °C
pH	: 6 - 7
P operasi	: 1 atm
Ukuran partikel substrat	: bubuk/ powder (35 mesh)
Lama fermentasi	: 40 hari
System	: Batch
Substrat	: Kulit kopi

III.4. Tahapan Metodologi Penelitian

Rangkaian penelitian yang akan dilaksanakan adalah sebagai berikut :

1. Konstruksi reaktor
2. Persiapan substrat kulit kopi
3. *Pretreatment* kulit kopi (*Biological dan Chemical*)
4. persiapan starter
5. Fermentasi Anaerobik
6. Analisa hasil

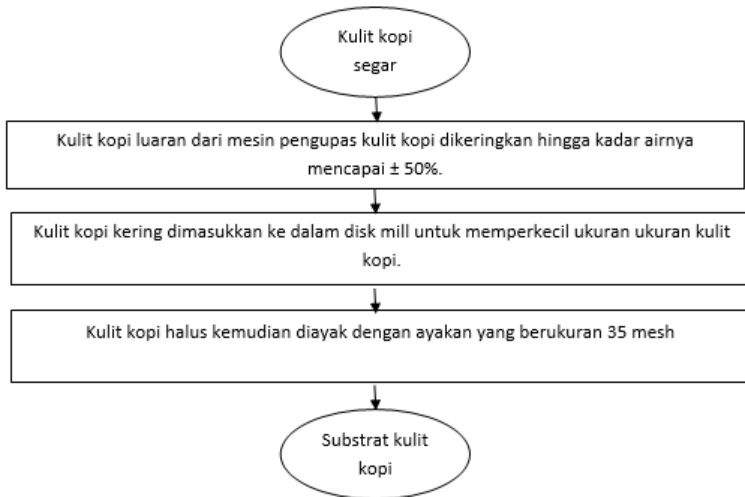


Gambar III.1. Diagram alir penelitian

III.4.1. Persiapan Bahan

III.4.1.1. Kulit Kopi

Kulit kopi didapatkan dari pengolahan kopi rakyat yang berada di Tanjung Jabung Barat Provinsi Jambi. Jenis kopi yang diolah adalah jenis kopi Robusta. Pada proses pengolahan biji kopi terdapat beberapa proses, yaitu sortasi biji kopi, pengupasan kulit buah, fermentasi biji kopi, pengeringan biji kopi, pengupasan kulit tanduk dan sortasi akhir. Pada proses pengupasan biji kopi akan menghasilkan limbah kulit kopi. Limbah kulit kopi tersebut akan menjadi substrat dalam penelitian ini dengan berbagai *treatment* seperti berikut :



Substrat kulit kopi yang sudah siap digunakan sebagai substrat dan sebagian di *pretreatment* secara *biological* dengan menggunakan cairan kotoran luwak dan *chemical* dengan menggunakan ethanol serta dianalisa kandungan selulosa, hemiselulosa, lignoselulosanya, dan senyawa inhibitor berupa *tannin*, *pectin*, *polyphenol*, *tannin* dan *cafein*.

III.4.1.2 Kotoran Luwak

Kotoran luwak diambil dari peternakan luwak penghasil kopi luwak di kelurahan Werungotok Kabupaten Nganjuk. Jenis luwak yang digunakan yaitu Musang pandan (*Paradoxurus hermaphroditus*). Pengambilan Kotoran luwak dilakukan pada tanggal 27 – 28 Februari 2016.

Proses pengambilan dan persiapan kotoran luwak :

1. Sterilisasi Loyang, wadah dan sekop kecil dengan menggunakan alcohol 70%.

2. Loyang sebanyak 4 (empat) buah dipersiapkan dibawah kandang luwak untuk menampung setiap kotoran luwak yang jatuh.
3. Setiap kotoran luwak yang jatuh segera dimasukkan ke tempat penyimpanan (wadah) yang kedap udara. Hal ini dimaksudkan untuk menghindari kontaminasi bakteri lain apabila tidak dilakukan dengan segera akibat berkontak terlalu lama dengan udara.
4. Kotoran luwak yang telah didapatkan segera dibawa menuju laboratorium teknologi biokimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
5. Pengenceran kotoran luwak dilakukan dengan perbandingan kotoran luwak : aquadest adalah 1 : 25.
6. Larutan kotoran luwak terbentuk disaring dengan menggunakan kain saring untuk menghindari terikutnya padatan kotoran luwak masuk kedalam reaktor.

III.4.1.3 Cairan Rumen

Cairan rumen diambil dari Rumah Potong Hewan (RPH) Jl. Pegirian kelurahan Semampir kota Surabaya. Pengambilan cairan rumen dilakukan pada tanggal 8 Maret 2016 pada pukul 05:00 WIB.

Proses pengambilan dan persiapan cairan rumen :

1. Sterilisasi botol penampung dan corong dengan menggunakan alcohol 70%.
2. Cairan rumen diambil langsung dari dalam kantong rumen untuk mendapatkan rumen yang baru dan segar.
3. Isian rumen yang telah terambil secara cepat dimasukkan kedalam kain saring kemudian diperas untuk menghasilkan cairan rumen.
4. Cara pada nomor 3 (tiga) diulang kembali hingga mendapatkan cairan rumen sebanyak 5 Liter.

5. Cairan rumen yang telah didapatkan segera dibawa menuju laboratorium teknologi biokimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

III.4.1.4 Kotoran Sapi

Kotoran sapi diambil dari rumah potong hewan (RPH) Jl. Pegirian kelurahan Semampir kota Surabaya. Pengambilan Kotoran sapi dilakukan pada tanggal 8 Maret 2016 pada pukul 05:00 WIB.

Proses pengambilan dan persiapan cairan kotoran sapi :

1. Sterilisasi wadah dengan menggunakan alcohol 70%.
2. kotoran sapi diambil dengan cara langsung memasang tempat penyimpanan (wadah) di bagian dubur sapi.
3. Kotoran sapi yang telah didapatkan kemudian dipindahkan ke tempat penyimpanan yang lebih besar yang kedap udara. Hal ini dimaksudkan untuk menghindari kontaminasi bakteri lain apabila tidak dilakukan dengan segera akibat berkontak terlalu lama dengan udara.
4. Kotoran sapi yang telah didapatkan segera dibawa menuju laboratorium teknologi biokimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
5. Kotoran sapi diencerkan dengan perbandingan kotoran sapi : aquadest sebesar 1 : 3.
6. Larutan kotoran sapi kemudian disaring dengan menggunakan kain saring untuk menghindari terikutnya padatan kotoran sapi masuk kedalam reaktor.

III.4.1.5 Proses Pembuatan Starter

Starter dibuat dengan memasukkan setiap variabel mikroorganisme ke dalam erlenmeyer. Jumlah yang ditambahkan adalah 10% dari volume kerja reaktor. kulit kopi ditambahkan masing-masing ke dalam starter sebanyak

1% dari volume kerja reactor. Selain itu starter diberi nutrisi sebagai berikut, 2 g/l CH_3COONa , 4 g/l NH_4Cl , 0,06 g/l KH_2PO_4 , 0,025 g/l CaCl_2 , 0,005 g/l NiCl_2 , 0,005 g/l MnCl_2 , 0,005 g/l CoCl_2 , 0,1 g/l yeast axtract, 0,025 g/l MgCl_2 (Baba, 2013). Kemudian ditutup rapat dan dimasukkan ke dalam inkubator shaker selama 12 jam, dengan kecepatan 137 rpm dan suhu 37 °C (Baba, 2013).

III.4.1.6 Persiapan Substrat

Persiapan substrat dilakukan tanpa dan dengan *pretreatment*. Persiapan substrat tanpa *pretreatment* hanya dilakukan proses pengecilan dan penyeragaman ukuran substrat. Sedangkan *pretreatment* pada kulit kopi dimaksudkan untuk mengurangi senyawa beracun yang keberadaannya akan menjadi inhibitor dalam proses fermentasi anaerobik. Senyawa beracun tersebut apabila terdapat dalam substrat akan menghambat proses fermentasi dikarenakan pada kondisi tersebut pertumbuhan bakteri akan terhambat dikarenakan harus beradaptasi dengan kondisi yang baru dan beracun (Corro, 2013). Maka dari itu untuk menghilangkan senyawa beracun tersebut perlu dilakukan *pretreatment*. *Pretreatment* yang dilakukan adalah secara kimia menggunakan ethanol dan secara biologi menggunakan feses luwak.

III.4.1.6.1 Persiapan Substrat dengan pretreatment biologis

Biological *pretreatment* dilakukan dengan bantuan mikroorganisme kotoran luwak. Metode *pretreatment* yang digunakan adalah sebagai berikut :

1. Kulit kopi dimasukkan kedalam wadah berukuran 10 liter.
2. Cairan kotoran luwak yang telah dipersiapkan dimasukkan ke dalam wadah tersebut dengan perbandingan yang telah ditampilkan dalam **Tabel III.1**

3. Proses perendaman dilakukan selama 3 hari dan dengan penambahan 75; 100 dan 125ml cairan kotoran luwak dengan pengambilan sampel pada hari pertama, kedua dan ketiga berupa substrat kulit kopi dan cairan kotoran luwak. Pengambilan substrat kulit kopi dimaksudkan untuk mengetahui besarnya penurunan komponen inhibitor dan lignoselulosa yang terdapat dalam kulit kopi dan cairan kotoran luwak untuk mengetahui apakah terdapat kandungan zat inhibitor dan lignoselulosa yang terlarut kedalam cairan kotoran luwak.
4. Dari proses diatas didapatkan lama waktu perendaman dan jumlah kotoran luwak yang terbaik dengan ditunjukkan penurunan jumlah kandungan senyawa inhibitor yang paling besar.

Setelah dilakukan *pretreatment* secara biologi dengan menggunakan kotoran luwak, maka dipilih variabel yang paling optimum dalam mendegradasi komponen inhibitor pada kulit kopi yaitu kotoran luwak sebesar 125 ml dengan waktu perendaman selama 3 hari untuk proses *pretreatment* sebenarnya, sesuai kebutuhan kulit kopi untuk satu digester (9% volume)

III.4.1.6.2.2 Persiapan Substrat dengan *chemical pretreatment*

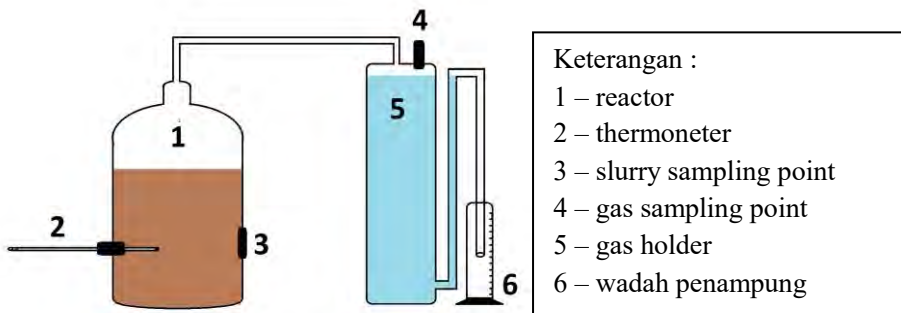
Chemical pretreatment dilakukan dengan metode ekstraksi solid-liquid. Dengan menggunakan ethanol 50% sebagai solvent. Ekstraksi dilakukan pada temperatur 80°C selama 60 menit dengan perbandingan solid : solvent adalah 1 : 20 (Wentau, 2010).

III.4.2 Tahap Fermentasi Anaerobik

Fermentasi dengan cairan rumen dilakukan secara batch pada suhu 30-40°C selama 40 hari. Volume digester yang dipakai adalah 6 liter dengan volume kerja 3,6 liter (Noviyanto, 2015). Proses anaerobik digestion dilakukan

dengan pembuatan starter dan persiapan bahan substrat yang diisi dengan nutrisi bakteri.

Pertama, substrat bahan yang telah dipersiapkan (tanpa dan dengan *pretreatment*) dimasukkan kedalam digester dan kemudian dimasukkan starter mikroorganisme sesuai variabel yang ditentukan. Selanjutnya dimulai proses anaerobik selama 40 hari, untuk menjaga kondisi optimum fermentasi suhu dijaga diantara range suhu mesofilik (30-40°C) (Yadvika, 2004). pengukuran kadar pH dilakukan setiap hari untuk memastikan pH pada kondisi yang optimum (6,8-7,2) dan apabila terjadi penurunan pH maka akan dilakukan penambahan NaOH 1N. setiap reaktor dilakukan pengadukan sebanyak dua kali sehari (Corro, 2013). kemudian setiap 5 hari sekali dilakukan sampling *Total Solis*, *Volatile Solis*, *Volatile Fatty Acid* dan biogas (CH_4 , CO_2 , dan H_2). Pengambilan data analisa dilakukan secara duplikat.



Gambar III.2 . Skema rangkaian alat penelitian untuk fermentasi anaerobik

III.5 Metode Analisa

III.5.1. Analisa Kandungan Biogas (CH_4 , H_2 dan CO_2)

Analisa Kandungan Biogas (CH_4 , H_2 dan CO_2) dalam sampel dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC).

Pengambilan sampel gas dilakukan dengan menggunakan *syringe* yang disuntikkan melalui *gas sampling point* pada *gas holder*. Analisis kadar metana dilakukan dengan gas kromatografi (GC), dengan cara sebagai berikut. Sampel gas sebanyak 0,2 ml diinjeksikan ke dalam *port injector* dengan temperatur injeksi 200°C. Gas nitrogen (N₂) digunakan sebagai gas pembawa dengan kecepatan 15cm/sec. Sampel gas yang dibawa oleh gas N₂ selanjutnya masuk ke dalam kolom. Kolom yang digunakan adalah Rt®-Q-BOND dengan panjang 30 m, *inner diameter* 0,35 mm dan temperturnya 30°C. Kemudian dideteksi menggunakan detektor TCD dengan temperatur 200°C. Hasil deteksi yang didapat berupa puncak grafik dicatat dengan *recorder* untuk diketahui luas areanya. Setiap sampel dilakukan injeksi secara duplikat.

III.5.2 Analisa VFAs

Analisa VFAs dilakukan dengan mengambil sampel *slurry* melalui *slurry sampling point* digester dengan menggunakan *syringe* kemudian ditampung ke dalam *eppendoff* 20ml, kemudian di analisis VFAny dengan menggunakan *Gas Chromatography (GC)* HP-6890 pada kondisi operasi oven dengan *initial temperature* 170°C dan *run time* 18,57 menit. Kondisi operasi *injector* dengan *Initial temperature* 275°C, *pressure* 17,21 psi dan Helium sebagai gas pembawa. Jenis kolom yang digunakan adalah *parropac coloumn* dengan panjang 30 meter, diameter 530 um, ketebalan 40 um dan *front detector* yang digunakan adalah *detector FID* dengan temperatur 275°C sedangkan untuk *back detector* menggunakan *detector TCD* dengan temperature 250°C.

III.5.3 Analisa Total Solid (TS) dan Volatile Solid (VS)

Jumlah TS biasanya direperesentasikan dalam % TS dan Jumlah VS biasanya direpresentasikan dalam % VS. bahan baku organik. Volatile solid (VS) merupakan materi

organik atau padatan organik yang menguap pada proses pembakaran pada suhu 500°C. Analisa VS ini perlu dilakukan untuk mengetahui banyaknya materi organik yang bisa menguap. Materi organik inilah yang akan dikonversikan menjadi biogas oleh bakteri metana. Analisa TS dan VS dilakukan setiap 5 hari selama 40 hari proses anaerobik digestion dengan mengambil *slurry* di dalam reaktor.

III.5.3.1 Analisa TS

Cawan porselein dipanaskan selama 1 jam pada suhu 550°C pada *furnace*, kemudian dinginkan didalam desikator, setelah dingin cawan kosong ditimbang (W_{dish}). sebanyak 10 ml sampel dimasukkan ke dalam cawan yang telah ditimbang sebelumnya kemudian ditimbang kembali (W_{sample}). Cawan berisi sampel dimasukkan ke dalam oven kemudian dipanaskan selama 12 jam pada suhu 105°C. Kemudian cawan didinginkan dalam desikator dan ditimbang kembali sampai beratnya tetap (W_{total}).

$$\% \text{ total solids} = \frac{W_{total} - W_{dish}}{W_{sample} - W_{dish}} * 100$$

Keterangan :

W_{dish} = berat cawan

W_{sample} = berat sampel dan cawan

W_{total} = berat sampel kering dan cawan

(EPA Method 1684,

2001)

III.5.3.2 Analisa abu dan VS

Cawan berisi sampel yang telah ditimbang TS-nya kemudian dipanaskan kembali di dalam *muffle furnace* pada suhu 550°C selama 2 jam. Setelah itu cawan porselein didinginkan hingga mencapai suhu kamar dan ditimbang kembali beratnya.

Ash [mg/l] = $a \times (1000/v)$

- a = perbedaan berat dari cawan penguap setelah dipanaskan pada suhu 550°C dengan berat cawan kosong.
- v = volume sampel.

VS [mg/l] = TS [mg/l] - Ash [mg/l]

(EPA Method 1684, 2001)

III.5.4 Analisa Chemical Oxygen Demands (COD)

COD adalah jumlah oksigen (mg O₂) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organis yang ada dalam 1 liter sampel air, dimana pengoksidasi K₂Cr₂O₇ digunakan sebagai sumber oksigen (*oxidizing agent*) (G. Alerts dan SS Santika, 1987).

Analisa COD dilakukan dengan mengambil sampel melalui *slurry sampling point* dengan menggunakan *syringe* kemudian ditampung ke dalam *eppendoff* 20 ml. Setelah itu prosedur analisa COD dilakukan dengan mengacu pada *Standard Method 20th Edition - Examination of Water & Waste Water, Methods 5220-D-CLOSED REFLUX COLORIMETRIC METHODS* dengan menggunakan larutan standart KHP (*Potassium Hydrogen Pthalate*) dan pembacaannya dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer dengan panjang gelombang 620 nm.

Pembuatan Larutan Standard COD 500 ppm (mg/L)

425 mg KHP (Potasium Hydrogen Pthalate) yang sebelumnya sudah dioven dalam suhu 110⁰C selama 2 jam, dilarutkan dengan air destilasi hingga 1000 ml

Pembuatan reagen Pereaksi COD

1. Larutan Digestion

10.216 gr K₂Cr₂O₇ yang sudah dioven pada suhu 150⁰C selama 2 jam, larutkan dalam 500 ml air distilasi,

- tambahkan H_2SO_4 pekat 167 ml dan 33.3 gr HgSO_4 homogenkan dan larutkan sampai 1000 ml
2. Larutan Sulfuric Acid
Larutkan Ag_2SO_4 dengan H_2SO_4 pekat dengan perbandingan 5.5 gr $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg H}_2\text{SO}_4$

Prosedur Analisa COD

1. Campurkan 1.5 ml Larutan digestion dengan 3.5 ml Larutan sulfuric acid, dalam tabung COD, homogenkan (larutan menjadi panas), biarkan mengendap, kemudian tambahkan 2.5 ml air destilasi sebagai blanko, homogenkan, panaskan dengan suhu 148 C selama 2 jam dengan menggunakan Reaktor COD, biarkan sampai suhu kamar dan ukur dengan spectrophotometer pada panjang gelombang 620 nm.
2. Campurkan 1.5 ml Larutan digestion dengan 3.5 ml Larutan sulfuric acid, dalam tabung COD, homogenkan (larutan menjadi panas), biarkan mengendap, kemudian tambahkan 2.5 ml sampel, homogenkan, panaskan dengan suhu 148 C selama 2 jam dengan menggunakan Reaktor COD, biarkan sampai suhu kamar dan ukur dengan spectrophotometer pada panjang gelombang 620 nm, bandingkan dengan kurva standard.

III.5.5 Analisa C/N Rasio

C/N rasio adalah perbandingan komposisi karbon dan nitrogen yang terkandung dalam suatu bahan organik. Pada proses fermentasi anaerobic, substrat yang masuk ke dalam reactor harus dijaga pada range 25-30. Menjaga C/N rasio pada range optimum akan menunjang pertumbuhan dan aktifitas bakteri (*Yadvika, 2004*). Untuk analisa C/N rasio dilakukan dengan mengacu pada SNI 2801:2010.

Angka C/N rasio yang didapatkan akan dipakai sebagai perhitungan untuk mencapai angka C/N rasio yang optimum untuk proses fermentasi anaerobik yaitu sebesar 30

(Yadvika, 2004). Untuk memperoleh angka C/N rasio optimum tersebut ditambahkan Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) dari PT. Pupuk Sridjaja dengan komposisi unsur hara N sebesar 46% dengan pengertian setiap 100 kg mengandung 46 Kg Nitrogen, Moisture 0,5%, Kadar Biuret 1%, ukuran 1-3,35 MM serta berbentuk Prill. (Pusri, 2016).

III.5.6 Analisa XRD (*X-Ray Diffraction*)

XRD merupakan teknik analisis mengidentifikasi dan menentukan bentuk-bentuk berbagai Kristal, Identifikasi diperoleh dengan membandingkan pola difraksi dengan sinar-X.

Prinsip dari alat XRD (X-ray powder diffraction) adalah sinar X yang dihasilkan dari suatu sample tertentu memiliki panjang gelombang tertentu, sehingga dengan variasi besar sudut pantulan akan terjadi pantulan elastis yang dapat dideteksi. Maka menurut Hukum Bragg jarak antar bidang atom dapat dihitung dengan data difraksi yang dihasilkan pada besar sudut – sudut tertentu.

XRD terdiri dari tiga bagian utama, yaitu tabung sinar-X (sumber monokromatis), tempat obyek yang diteliti (chamber), dan detektor sinar-X. Sinar-X dihasilkan oleh tabung sinar-X yang berisi katoda. Dengan memanaskan filamen di dalamnya akan dihasilkan elektron yang gerakannya dipercepat dengan memberikan beda potensial antara katoda dan anoda. Sinar-X yang dihasilkan akan bergerak dan menembaki obyek yang berada dalam chamber. Ketika menabrak elektron dalam obyek, dihasilkan pancaran sinar-X. Obyek dan detector berputar untuk menangkap dan merekam intensitas dari pantulan sinar-X. Selanjutnya, detektor merekam dan memproses sinyal sinar-X dan mengolahnya dalam bentuk grafik.

Uji XRD untuk sampel kulit kopi dilakukan dengan menggunakan difraktometer type Philips PW3050 dilengkapi

dengan perangkat software APD (Automatic Powder Diffraction) dan menggunakan tabung anod Cu dengan panjang gelombang 1,54 Å.

III.5.7 Pengukuran pH

pH merupakan salah satu faktor yang penting bagi pertumbuhan mikroorganisme. Hal ini dikarenakan bakteri tertentu akan aktif pada pH tertentu. pH dapat mempengaruhi aktivitas enzim karena setiap enzim dapat aktif hanya pada pH spesifik dan pH rentang tertentu, serta menunjukkan aktivitas maksimumnya pada pH optimum. Pengukuran pH dilakukan dengan menggunakan pH universal.

pH optimum pada proses fermentasi anaerobik adalah 6,8 – 7,2 (*Yadvika, 2004*). Ketidak stabilan pH dikarenakan pada proses fermentasi anaerobik terbentuk CO₂ dan *Volatile fatty acid*. Untuk menjaga pH tetap pada range yang diinginkan dilakukan pengukuran setiap hari dan apabila terjadi penurunan pH hingga dibawah range optimum, maka dilakukan penambahan NaOH 1 N hingga range pH optimum.

III.5.8 Pengukuran Suhu

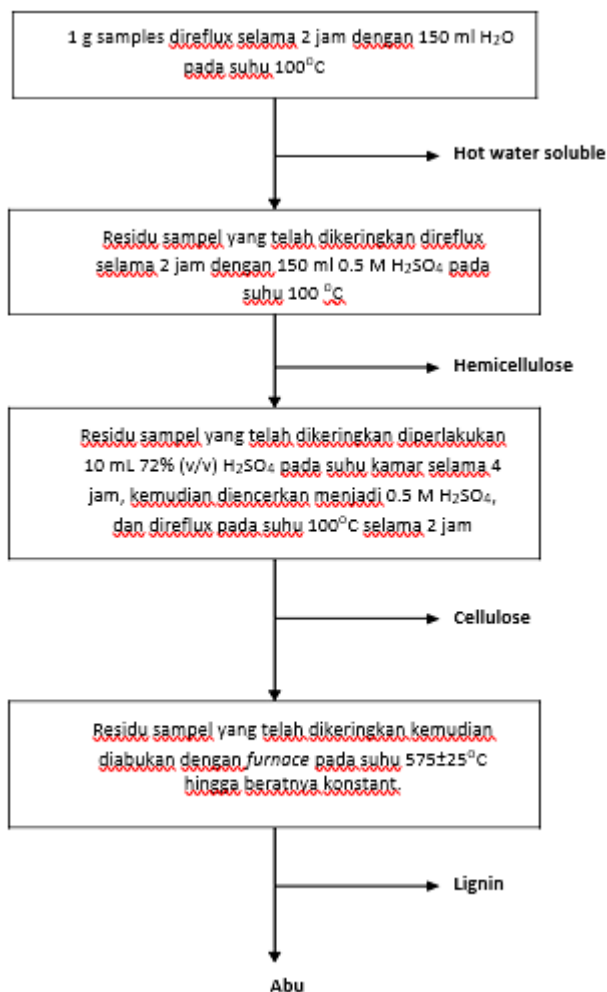
Temperatur merupakan parameter lingkungan yang penting bagi proses degradasi secara anaerob. Proses degradasi secara anaerob akan menghasilkan panas dari terdekomposisinya senyawa-senyawa organik. Proses anaerob dapat berlangsung pada rentang temperatur mesofilik (30-40 °C) dan rentang termofilik (40–60 °C)(*Yadvika, 2004*).

Pengukuran temperatur dilakukan dengan menggunakan thermometer yang ditanam dalam reactor guna mempermudah dan mengakuratkan pengukuran suhu. Untuk mencapai suhu tersebut digunakan pemanas di area lingkungan reaktor berupa lampu dengan daya 60 watt.

III.5.9 Analisa Kadar Selulosa, Hemiselulosa, dan Lignin dengan Metode Chesson

Metode analisa Chesson merupakan analisis komposisi kimia dari lignoselulosa dilakukan mengikuti referensi dari Datta, tahun 1981. Metode ini adalah analisis gravimetri setiap komponen setelah dihidrolisis atau dilarutkan. Tahapan langkanya adalah: pertama, mengilangkan kandungan ekstraktif (dalam metode ini disebut *Hot Water Soluble (HWS)*), kemudian hidrolisis hemiselulosa dengan menggunakan asam kuat tanpa pemanasan, dilanjutkan dengan hidrolisis menggunakan asam encer pada suhu tinggi. Bagian terakhir yang tidak larut adalah lignin. Kandungan lignin dikoreksi dengan kandungan abu.

Sampel biomassa lignoselulosa dikeringkan (menggunakan pengering vakum atau kering angin) dan dihaluskan. Metode analisa secara ringkas ditunjukkan pada Gambar 3. Penurunan berat kering (*oven dry weight, ODW*) setiap langkah fraksinasi memberikan fraksi berat komponen lignoselulosa utama: larut dalam air panas (*hot water soluble, HWS*), hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Berat kering ditentukan setelah pengeringan sampel pada suhu 105 ± 3 oC selama 24 jam sesuai dengan metode *TAPPI T264 cm test standar-97 (TAPPI 2002)*.



Gambar III.3. Analisis kandungan komponen lignoselulosa dengan fraksinasi sequensial berdasarkan metode *Chesson-Datta* (Datta 1981).

Perhitungan kandungan komponen lignoselulosa adalah sebagai berikut:

$$\text{Hot Water Soluble (HWS)}(\%) = \frac{a-b}{a} \times 100\%$$

$$\text{Hemiselulosa } (\%) = \frac{b-c}{a} \times 100\%$$

$$\text{Selulosa } (\%) = \frac{c-d}{a} \times 100\%$$

$$\text{Lignin } (\%) = \frac{d-e}{a} \times 100\%$$

$$\text{Abu } (\%) = \frac{e}{a} \times 100\%$$

dimana:

- a = ODW (*oven dry weight*) awal sampel biomassa lignoselulosa
- b = ODW (*oven dry weight*) residu sampel direfluk dengan air panas
- c = ODW (*oven dry weight*) residu sampel setelah direfluk dengan 0,5 M H₂SO₄
- d = ODW (*oven dry weight*) residu sampel setelah diperlakukan dengan 72% H₂SO₄ dan kemudian diencerkan menjadi 4% H₂SO₄
- e = abu dari residu sampel.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

IV.1 Hasil Penelitian

Telah dilakukan proses produksi biogas secara anaerobik menggunakan substrat kulit kopi dengan mikroorganisme kotoran sapi dan cairan rumen. Pada penelitian ini dilakukan dua perlakuan terhadap kulit kopi yaitu tanpa *pretreatment* dan dengan *pretreatment* menggunakan kotoran luwak. Penelitian ini dilakukan selama 40 hari dalam enam reaktor *batch* yang masing-masing berisi substrat kulit kopi dengan campuran air dan mikroorganisme seperti cairan rumen (R), kotoran sapi (KS) dan campuran cairan rumen dan kotoran sapi (CR + KS) yang kemudian akan dibandingkan dengan kulit kopi yang telah di-*pretreatment* dengan penambahan feses luwak (L). Adapun parameter yang diukur dalam penelitian ini adalah penentuan kadar selulotik dari kulit kopi, *Total solid* (TS) dan *Volatile Solid* (VS), *Chemical Oxygen Demand* (COD), *Volatile Fatty Acid* (VFA), analisa biogas (CH₄, CO₂, dan H₂) dan *heating value*. Berikut hasil analisa yang telah dilakukan.

IV.1.1 Kadar Kimia Kulit Kopi Awal

Analisa komponen kulit kopi seperti selulosa, hemiselulosa, lignin, pektin, protein, tanin, kafein, dan polyphenol (total fenol) dilakukan untuk mengetahui kadar dari komponen kulit kopi. Adapun hasil analisa komponen kulit kopi awal yang dianalisa di Balai Penelitian dan Konsultasi Industri (BPKI) adalah sebagai berikut :

Tabel IV.1 Hasil Analisa Komponen Kulit Kopi

Komponen Kulit Kopi	Kadar
Selulosa	58.36%
Hemiselulosa	21.8%
Lignin	5.05%

Pektin	2.16%
Tanin	3.11%
Kafein	0.91%
Polypenol (total fenol)	3.78%

Dari hasil analisa komponen kulit kopi dengan metode spektrofotometri didapatkan kadar selulosa sebesar 58,36%, hemiselulosa 21,8%, lignin 5,05%, pektin 2.16%, tanin 3.11%, kafein 0.91%, dan polypenol (total fenol) 3.78%. Hasil analisa ini sedikit berbeda dengan hasil analisa Corro (2013) yang mana komponen kulit kopi terdiri dari selulosa 63%, hemiselulosa 2,3%, lignin 17%, tanin 1,8-8,56%, pektin 6,5%, dan kafein 1,3%. Perbedaan komposisi tersebut menurut Van Dam (2006) dapat disebabkan oleh perbedaan kadar abu dan pengaruh relativitas hasil ekstraksi oleh air panas pada saat analisa. Perbedaan komposisi kimia juga diakibatkan oleh asal, jenis, dan kematangan bahan baku yang dapat mempengaruhi komposisi biomassa (Van Dam, 2006)

IV.1.2 Pretreatment Kulit Kopi

Limbah kulit kopi mengandung beberapa zat kimia beracun seperti tanin, kafein, dan polifenol (total fenol) yang dapat mempersulit degradasi material organik (Corro, 2013). Untuk menghilangkan zat kimia beracun tersebut, dapat dilakukan dengan beberapa *pretreatment*, baik secara kimia dengan menggunakan ethanol, maupun biologis dengan penambahan kotoran luwak.

Pretreatment biologis menggunakan kotoran luwak pertama-tama dilakukan dengan menentukan variabel perbandingan terbaik antara jumlah larutan kotoran luwak dan lamanya waktu fermentasi yang kemudian dievaluasi dari banyaknya zat inhibitor yang terdegradasi pada masing-masing kondisi. Pada tahap ini, substrat kulit kopi sebanyak 10 gram ditambahkan pada larutan kotoran luwak mulai dari 75 ml, 100 ml

dan 125 ml dan difermentasi masing-masing satu, dua dan tiga hari. Variabel uji dilakukan secara duplo dan dikondisikan pada suhu ruang. Tabel IV.2 menunjukkan hasil *pretreatment* dalam bentuk presentase penurunan komponen inhibitor kulit kopi.

Tabel IV.2 Presentase Penurunan Komponen Inhibitor Kulit Kopi setelah Pretreatment

Kandungan	75 ml, 1 hari	75 ml, 2 hari	75 ml, 3 hari	100 ml, 1 hari	100 ml, 2 hari	100 ml, 3 hari	125 ml, 1 hari	125 ml, 2 hari	125 ml, 3 hari
Polypenol (total fenol)	15%	16%	16%	3%	2%	2%	16%	16%	17%
Kafein	3%	3%	2%	1%	2%	2%	3%	5%	3%
Tanin	14%	12%	13%	3%	3%	3%	15%	13%	18%
Pektin	3%	3%	3%	1%	1%	1%	6%	4%	5%

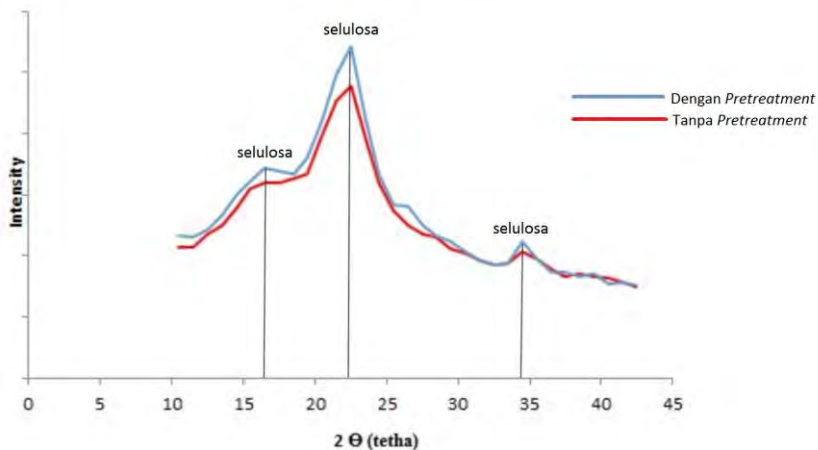
Dari hasil *pretreatment* tersebut, dipilih variabel penambahan cairan kotoran luwak yang memiliki presentase penurunan komponen inhibitor pada kulit kopi yang paling baik sebanyak 125 ml dengan waktu fermentasi selama tiga hari dalam 10 gram kulit kopi, sehingga perbandingannya adalah 125 ml : 10 gram. Sedangkan untuk kondisi riilnya digunakan kulit kopi sebanyak 632 gram dalam setiap reaktor sehingga cairan kotoran luwak yang dibutuhkan sebanyak 7,9 liter. Hasil *pretreatment* secara biologis ini masih lebih baik dari hasil yang dilakukan dengan *pretreatment* menggunakan ethanol yang dapat dilihat pada table IV.3. Selain itu *pretreatment* secara kimia juga memiliki kekurangan diantaranya adalah bahan kimia yang dibutuhkan mahal. Itulah mengapa *pretreatment* secara biologis lebih dipilih daripada secara kimiawi. Berikut merupakan tabel perbandingan komponen inhibitor pada kulit kopi sebelum dan setelah dilakukan *pretreatment*.

Tabel IV.3 Perbandingan Penurunan Komponen Inhibitor dengan *Pretreatment* Kimia dan Biologis pada Kulit Kopi

Kandungan Inhibitor Kulit Kopi	Konsentrasi (%)				
	tanpa <i>Pretreatment</i>	dengan <i>Pretreatment</i>			
		Kimia	Penurunan	Biologis	Penurunan
Polypenol (total fenol)	3,78	0,81	78	0,03	99
Kafein	0,91	0,09	90	0,03	96
Tanin	3,11	1,05	66	0,12	96
Pektin	2,16	0,42	80	0,05	97

Pada percobaan ini, dilakukan pula analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur kristalin dari substrat, dimana substrat yang digunakan pada penelitian ini adalah kulit buah kopi. Analisa XRD dilakukan pada kulit buah kopi tanpa *pretreatment* dan kulit buah kopi dengan *pretreatment*.

Gambar IV.1 Hasil Analisa XRD Kulit Buah Kopi Tanpa dan Dengan Pretreatment



Pada kulit buah kopi tanpa *pretreatment* menunjukkan puncak difraksi pada $2\theta = 16,5^\circ$; $22,5^\circ$; dan $34,5^\circ$ yang merujuk pada *reflector plane* (110); (200); dan (004). Puncak terlihat pada Gambar IV.1 dimana puncak pada 2θ tersebut merupakan karakteristik dari kristalin selulosa. Dengan dilakukan *pretreatment* kulit buah kopi, dimana *pretreatment* yang dilakukan adalah *biological pretreatment* dengan penambahan kotoran luwak, didapatkan hasil analisa XRD dengan puncak difraksi pada *reflector plane* (110); (200) dan (004) mengalami peningkatan intensitas seperti yang terlihat pada Gambar IV.1. peningkatan puncak tertinggi terjadi pada peak $22,5^\circ$ sebesar 12,25%. Kemudian analisa selulosa juga dilakukan di Balai Penelitian dan Konsultasi Industri (BPKI) laboratorium, dan menunjukkan peningkatan selulosa yang tidak jauh berbeda yaitu sebesar 13,4% dengan konsentrasi selulosa awal sebesar 58,36% menjadi 67,4%.

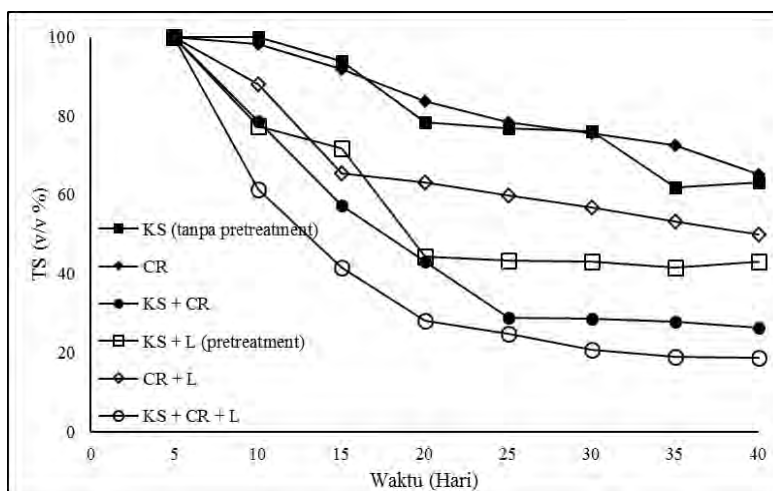
Kenaikan intensitas selulosa dengan *pretreatment* secara biologi dengan penambahan kotoran luwak menyebabkan puncak difraksi pada $2\theta = 16,5^\circ$; $22,5^\circ$; dan $34,5^\circ$ yang merujuk pada *reflector plane* (110); (200); dan (004) yang merupakan karakter umum dari selulosa mengalami peningkatan dari selulosa tanpa *pretreatment*. Peningkatan luas area *reflector plane* disebabkan oleh terdegradasinya kandungan lignin pada limbah kulit buah kopi, sehingga luas area dari kristalin selulosa meningkat (kumar, 2013).

IV.2 Total solid (TS) dan Volatile solid (VS) dalam Reaktor

Jumlah TS biasanya direperesentasikan dalam % TS bahan baku organik. Volatile solid (VS) merupakan materi organik atau padatan organik yang menguap pada proses pembakaran diatas 500°C . Analisa VS ini perlu dilakukan untuk mengetahui banyaknya materi organik yang bisa menguap. Materi organik inilah yang akan dikonversikan menjadi biogas oleh bakteri metana. Jumlah VS biasanya direpresentasikan dalam % VS. Analisa TS dan VS dilakukan setiap 5 hari selama 40 hari selama proses anaerobik *digestion* dengan mengambil cairan di dalam reaktor. Adapun hasil analisa TS dan VS untuk setiap variable mikroorganisme kotoran sapi (KS), cairan rumen (CR) dan campuran antara kotoran sapi dan rumen (CR+KS) dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel IV.4 Perubahan TS selama proses anaerobik kulit kopi (%)

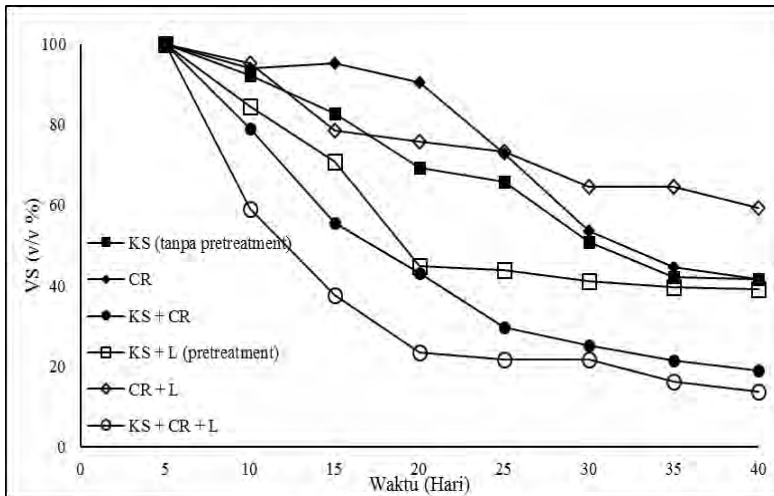
Hari Ke-	Tanpa <i>pretreatment</i>			Dengan <i>pretreatment</i>		
	KS	CR	KS + CR	KS + L	CR + L	KS + CR + L
5	100	100	100	100	100	100
10	99,83	98,08	78,59	77,34	88,07	61,34
15	93,78	91,72	57,22	71,59	65,45	41,54
20	78,36	83,69	42,98	44,35	62,96	28,09
25	76,85	78,36	28,73	43,28	59,84	24,79
30	76,05	75,567	28,59	43,08	56,76	20,73
35	61,74	72,59	27,78	41,52	53,12	18,89



Grafik IV.1 Perubahan TS terhadap lamanya fermentasi anaerobik

Tabel IV.5 Perubahan VS selama proses anaerobik kulit kopi (%)

Hari Ke-	Tanpa <i>pretreatment</i>			Dengan <i>pretreatment</i>		
	KS	CR	KS + CR	KS + L	CR + L	KS + CR + L
5	100	100	100	100	100	100
10	92,11	93,81	78,93	84,43	95,27	59,06
15	82,69	95,15	55,46	70,64	78,48	37,66
20	69,33	90,39	43,14	44,83	75,71	23,45
25	65,75	72,72	29,67	43,84	73,34	21,73
30	50,84	53,63	25,18	41,23	64,46	21,78
35	42,01	44,73	21,49	39,75	64,46	16,32
40	41,64	41,74	18,85	39,26	59,37	13,72



Grafik IV.2 Perubahan VS terhadap lamanya fermentasi anaerobik

Grafik IV.1 dan IV.2 menunjukkan nilai TS dan VS pada substrat kulit kopi terhadap lamanya fermentasi (hari). Dapat dilihat bahwa pada awal proses fermentasi terjadi penurunan TS dan VS yang cukup signifikan pada awal proses *anaerobic digestion* dikarenakan terjadi proses degradasi senyawa organik menjadi gula/monosakarida, asam amino, alkohol, *fatty acid*, dan senyawa organik lainnya yang lebih sederhana. Dari penelitian yang telah dilakukan, didapat nilai penurunan TS dan VS berturut-turut pada masing-masing variabel adalah KS sebesar 36,97% dan 58,36%, KS + L 56,84% dan 60,74%, CR 34,82% dan 58,25%, CR + L 50,19% dan 35,54%, CR + KS 73,62% dan 81,14%, dan CR + KS + L sebesar 81,30% dan 86,27%.

Penurunan TS dan VS di awal yang cukup signifikan disebabkan pertumbuhan sel mikroorganisme meningkat dan didukung persediaan nutrient yang cukup sehingga mikroorganisme mampu mendegradasi senyawa organik. Setelah hari ke-20 cenderung mengalami penurunan TS dan VS yang cukup konstan dikarenakan jumlah nutrisi berkurang sedangkan

jumlah bakteri tetap, dan pada akhirnya terjadi penurunan jumlah bakteri atau fase kematian bakteri.

Penurunan total solid dan volatile solid berindikasi dengan peningkatan kadar gas metana yang dihasilkan. Volatile solid merupakan substrat (sumber makanan) bagi mikroorganisme non metanogen yang bekerja pada tahap awal produksi biogas, penurunan volatile solid menunjukkan di dalam biodigester terjadi proses degradasi senyawa organik oleh mikroorganisme non metanogen. Mikroorganisme di dalam biodigester berangsur-angsur mencapai pertumbuhan yang setimbang antara mikroorganisme non metanogen dan metanogen, kondisi ini dapat dilihat dari produksi gas metana yang meningkat (Ni'mah, 2014).

IV.3 Chemical Oxygen Demand (COD)

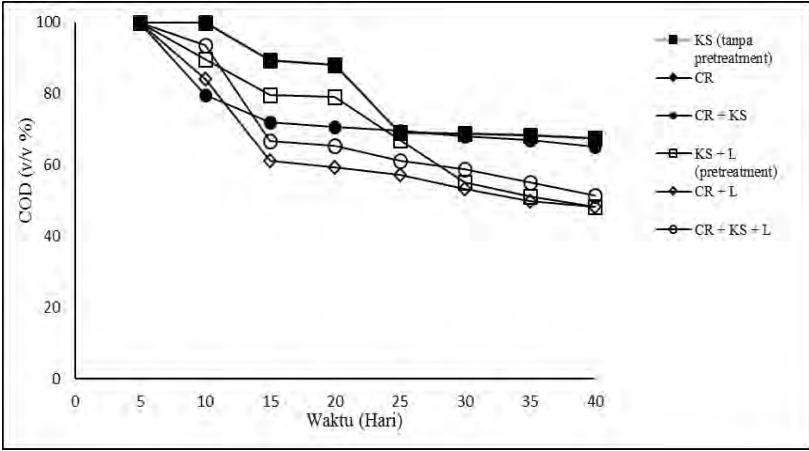
Chemical Oxygen Demand (COD) atau kebutuhan oksigen kimiawi merupakan jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh oksidator (misal kalium dikromat) untuk mengoksidasi seluruh material baik organik maupun anorganik yang terdapat dalam air (MetCalf & Eddy, 2003).

Analisa COD dilakukan setiap 5 hari selama 40 hari. Adapun hasil analisa COD untuk setiap variable mikroorganisme kotoran sapi (KS), cairan rumen (CR) dan campuran antara kotoran sapi dan rumen (CR+KS) adalah sebagai berikut.

Tabel IV.6 Perubahan COD terhadap lamanya fermentasi anaerobik (%)

Hari	Tanpa <i>pretreatment</i>			Dengan <i>pretreatment</i>		
	CR	KS	CR+KS	CR+L	KS+L	CR+KS+L
5	100	100	100	100	100	100
10	100	99,19354836	79,62449	84,09707	89,6647533	93,63624
15	89,3463786	92,49980683	72,0363	61,29157	79,7020029	66,73181
20	88,1422821	76,63569562	70,75971	59,41184	79,229915	65,50361
25	69,1111175	68,75657431	69,66548	57,20547	66,929246	61,20494
30	68,7492808	63,98945183	68,02415	53,43368	55,1783087	58,85556

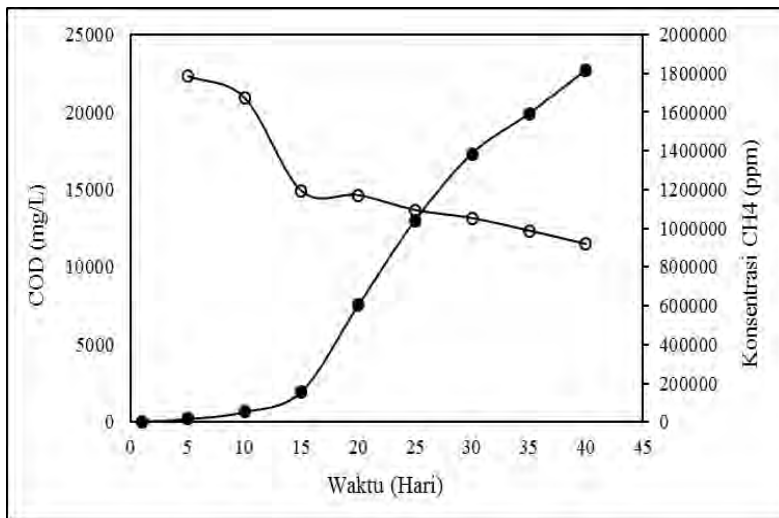
35	68,3874407	60,13908438	67,1123	49,97621	51,0910279	55,26867
40	67,4828442	54,08850679	65,05905	48,40463	48,2860276	51,3794



Grafik IV.3 Pengaruh lama waktu fermentasi terhadap nilai COD removal (v/v %) pada kulit kopi

Dari Grafik IV.3, terjadi penurunan COD pada substrat kulit kopi pada masing-masing variabel. Adapun penurunan COD untuk masing-masing variabel adalah KS sebesar 45,91%, KS + L sebesar 52,59%, CR sebesar 32,52%, CR + L sebesar, KS + CR sebesar 34,94%, KS + CR + L sebesar 48,62%. Penurunan COD tertinggi pada variabel KS + L sebesar 52,59 %. Menurut Castrillon (2002) umumnya COD removal pada kotoran sapi sebesar (51-79)%. Penurunan COD ini mengidentifikasi bahwa produk biogas terbentuk.

Grafik hubungan pembentukan CH_4 dengan penurunan COD pada variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen yang telah dipretreatment dengan kotoran luwak (CR+KS+L) ditunjukkan pada Grafik IV.4 di bawah ini.



Grafik IV.4 Pengaruh lama waktu fermentasi terhadap penurunan nilai COD removal (v/v%) dan pembentukan CH₄ pada kulit kopi

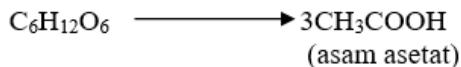
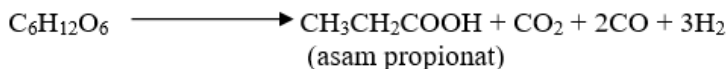
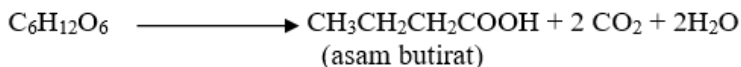
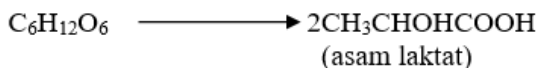
Pada variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen yang *dipretreatment* dengan kotoran luwak (CR+KS+L) yang ditunjukkan pada Grafik IV.4 dapat dilihat bahwa konsentrasi CH₄ terus mengalami peningkatan sedangkan untuk nilai COD mengalami penurunan sebesar 48,62% dalam proses fermentasi selama 40 hari,

IV.4 Produksi *Volatile fatty acid* (VFA)

VFA merupakan senyawa *intermediate* (asetat, propionat, butirat, laktat), yang dihasilkan selama proses asidogenesis dalam proses anaerobik (N, Bayakkamaci, 2004). VFA dihasilkan dalam proses anaerobik oleh bakteri *syntrophic acitogens* dan *methanogenic* menjadi CH₄ dan CO₂. Asam asetat dan asam butirat dihasilkan pada pH rendah, sedangkan asam asetat dan propionat dihasilkan pada saat pH 8,0 (Horiuchi, 1999).

Analisa VFA dilakukan dengan mengambil sample *slurry* melalui sampling *valve digester*, dengan menggunakan syringe ditampung ke dalam botol sample 15 ml kemudian dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC). Analisis VFA dilakukan setiap 5 hari sekali selama 40 hari. Dalam penelitian, VFA yang diuji berupa asam asetat, asam propionat, dan asam butirat karena asam-asam ini karena berpengaruh dalam dalam proses pembentukan metana.

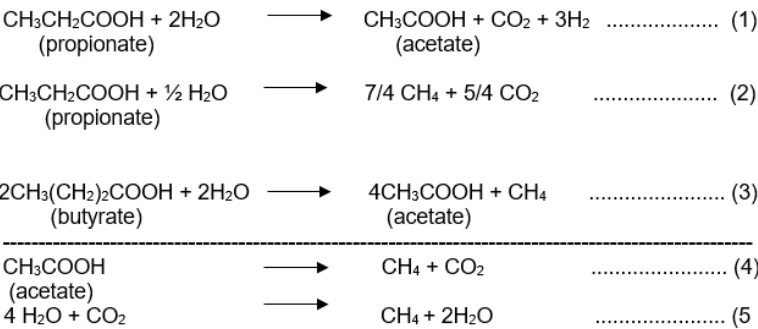
Proses fermentasi berlangsung pada 3 tahap yaitu, tahap hidrolisis, tahap asidogenesis, dan tahap metanogenesis. Pada tahap hidrolisis, molekul organik kompleks dipecah menjadi unit yang lebih kecil sebagai contoh gula / monosakarida, asam amino, alcohol, fatty acid, dan senyawa organik lain yang lebih sederhana. Pada tahap Acidogenesis, bakteri *acidogenic* (bakteri penghasil asam) memecah molekul gula menjadi *volatile fatty acid* (VFA) misalnya butirat, propionat, dan asetat, juga terbentuk CO₂, NH₃, H₂S dan H₂ (Grande, 2007). Jenis reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



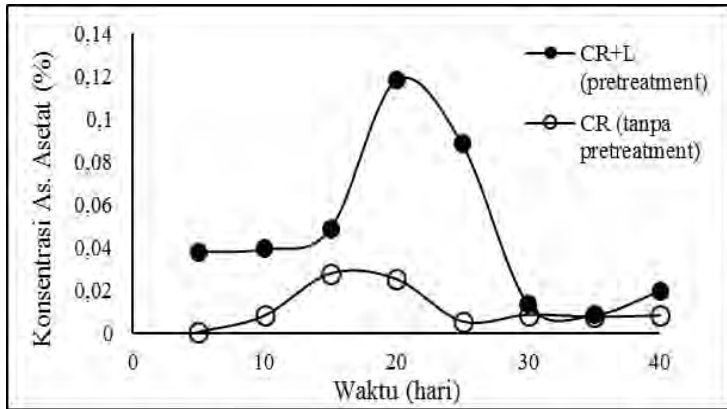
Tahap selanjutnya yaitu methanogenesis. Pada proses ini bakteri mengubah H₂ dan asam asetat menjadi CO₂, CH₄ dan air, dan mengubah H₂ dan asam propionat menjadi CH₄ (Yadvika et. al., 2004). Bakteri yang mampu mendegrasi asetat menjadi

metana dan karbon dioksida adalah *Methanosarcina barkeri*, *Methanoccus mazei* dan *Methanotrix soehngenii*, dimana semua bakteri *methanogenic* dapat mengubah hidrogen menjadi metana (Yadvika et. al., 2004).

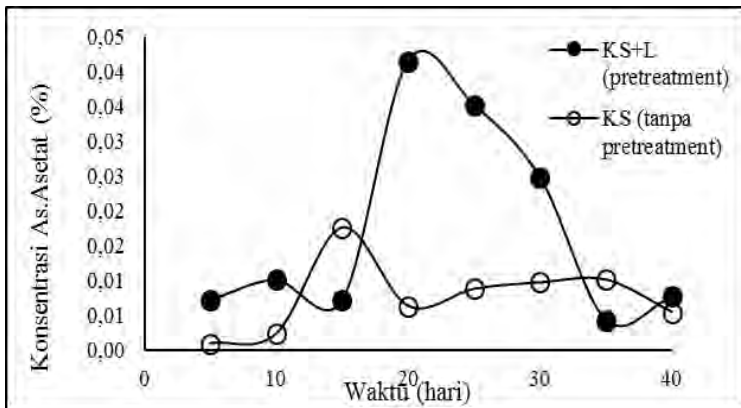
Pada tahap Acidogenesis, bakteri *acidogenic* (bakteri penghasil asam) memecah molekul gula menjadi *volatile fatty acid* (VFA) misalnya butirat, propionat, dan asetat, juga terbentuk CO₂, NH₃, H₂S dan H₂ (Grande, 2007). Jenis reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



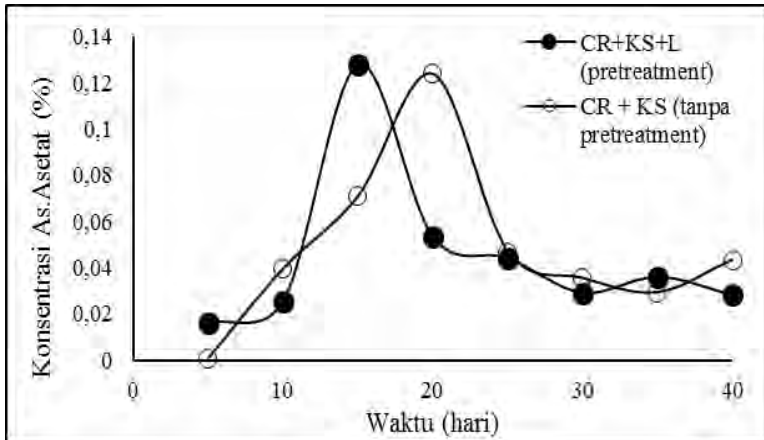
Grafik IV.4 sampai dengan IV.6 menunjukkan pengaruh lama fermentasi terhadap total VFA yang telah dikonversi menjadi asam asetat pada masing-masing variabel. Total VFA diperoleh dari jumlah asam asetat yang terbentuk dan perhitungan konversi dari asam propionat dan asam butirat yang akan membentuk asam asetat. (Martin, 1958).



Grafik IV.4 Pengaruh lama fermentasi terhadap total As.Asetat yang terbentuk pada Cairan Rumen (CR) tanpa *pretreatment* dan Cairan Rumen dengan *pretreatment* penambahan Kotoran Luwak (CR+L)



Grafik IV.5 Pengaruh lama fermentasi terhadap total As.Asetat yang terbentuk pada Kotoran Sapi (KS) tanpa *pretreatment* dan Kotoran Sapi dengan *pretreatment* penambahan Kotoran Luwak (KS+L)



Grafik IV.6 Pengaruh lama fermentasi terhadap total As.Asetat yang terbentuk pada campuran antara Cairan Rumen dan Kotoran Sapi (CR+KS) tanpa *pretreatment* dan campuran antara Cairan Rumen dan Kotoran Sapi dengan *pretreatment* (CR+KS+L)

Dapat dilihat pada Grafik IV.4 jumlah asetat yang terdapat pada variabel cairan rumen dengan *pretreatment* (CR+L) lebih tinggi dibandingkan dengan cairan rumen (CR) tanpa *pretreatment*. Grafik IV.5 dan IV.6 juga menunjukkan kecenderungan yang serupa yaitu variabel dengan *pretreatment* penambahan kotoran luwak memiliki jumlah asam asetat yang lebih tinggi daripada variabel tanpa *pretreatment*. Besarnya konsentrasi asam yang dihasilkan menunjukkan seberapa banyak produksi metana yang akan dihasilkan dari konversi asam asetat.

Peningkatan produksi asam asetat pada masing-masing variabel menunjukkan pertumbuhan produksi bakteri aseto-genik meningkat, sedangkan penurunan asam asetat pada hari tertentu menunjukkan adanya proses pembentukan asam asetat menjadi metana. Konsentrasi asam-asam volatile ini menunjukkan produksi biogas yang akan dihasilkan (Buyukkamaci, 2004). Menurut Apples et al. metana dapat dihasilkan dari dua proses, yaitu asam asetat yang digunakan untuk produksi metana dan

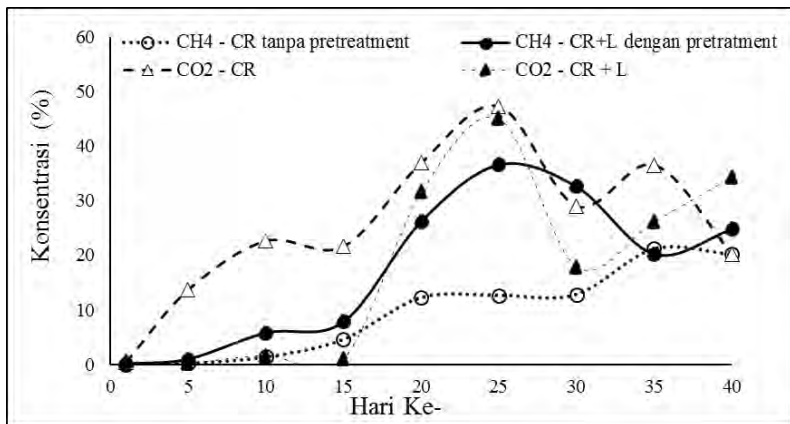
menggunakan H_2 dan CO_2 . Pada saat konversi H_2 dan CO_2 menjadi metana, asam format, karbinol, dan CO juga dikonversi menjadi metana. VFA merupakan produk utama selama proses *anaerobik digestion* sehingga metana paling banyak dihasilkan melalui asam asetat. Asetat merupakan produk intermediet dalam fermentasi anaerobik, mengkonversi 70% total produk metana selama fermentasi *slurry*. Konsentrasi VFA dikonversi menjadi asam asetat dan hidrogen oleh bakteri asetogenik. Asam asetat dan asam propionat merupakan produk utama dalam proses produksi biogas secara anaerobik (Zhang C, 2015).

IV.5 Analisa Biogas (CH_4 , H_2 , dan CO_2)

Untuk menganalisa kandungan gas metana dalam sampel dengan menggunakan Gas Chromatography (GC). Untuk Pengambilan sampel gas dilakukan dengan penyedotan menggunakan syringe yang disuntikkan melalui *gas sampling point* kemudian secepatnya ditampung ke dalam gas holder. Analisis kadar metana dilakukan dengan gas kromatografi (GC) setiap 5 hari sekali selama 40 hari.

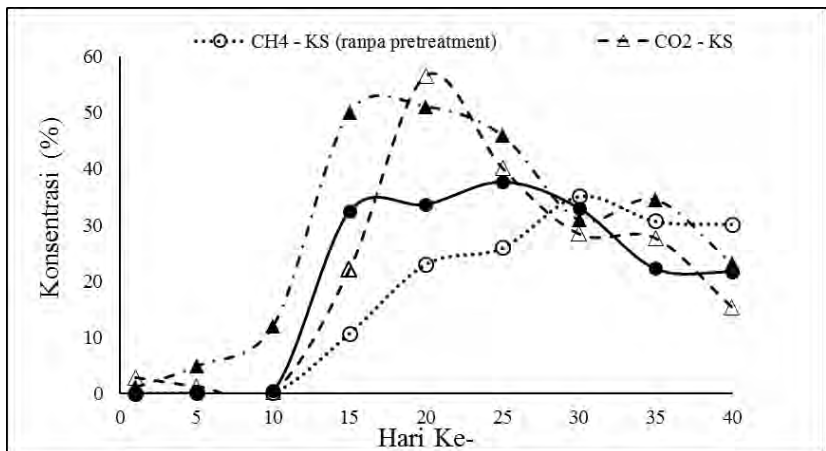
Produksi metana dari beberapa variabel disajikan pada Grafik di bawah ini. Produksi metana tertinggi pada substrat kulit kopi adalah pada variabel CR sebesar 21,19% dengan waktu fermentasi 35 hari, sedangkan untuk variabel CR + L sebesar 36,65% dengan waktu fermentasi 25 hari, untuk variabel KS sebesar 35,13% dengan waktu fermentasi 30 hari, untuk variabel KS + L sebesar 37,69% dengan waktu fermentasi 25 hari, untuk variabel CR + KS dihasilkan metana sebesar 34,47% dan sampai hari ke-40 masih terus mengalami kenaikan konsentrasi, dan untuk variabel CR + KS + L menghasilkan gas metana sebesar 44,56 % selama waktu anaerobik *digestion* 20 hari.

Produksi metana dapat dihasilkan dari dua sumber, yaitu dari konversi asam asetat dan konversi CO_2 dan H_2 menjadi metana. Produksi pembentukan metana sebesar 70% dari asam asetat sedangkan 30% berasal dari konversi hidrogen (H_2) dan karbondioksida (CO_2).



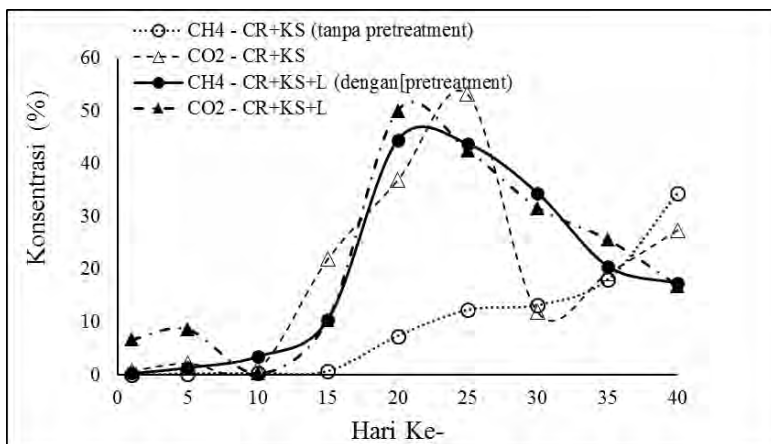
Grafik IV.10 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH4 dan CO2 yang dihasilkan pada variabel cairan rumen (CR) tanpa *pretreatment* dan cairan rumen dengan *pretreatment* (CR + L)

Grafik IV.10 diatas menunjukkan produksi metana pada kulit kopi selama masa fermentasi 40 hari, produksi metana tertinggi diperoleh sebesar 21,19% pada CR, sedangkan metana yang dihasilkan pada CR + L sebesar 36,65%.



Grafik IV.11 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH₄ dan CO₂ yang dihasilkan pada variabel kotoran sapi (KS) tanpa *pretreatment* dan kotoran sapi dengan *pretreatment* (KS + L)

Grafik IV.11 diatas menunjukkan produksi metana pada kulit kopi selama masa fermentasi 40 hari, produksi metana tertinggi diperoleh sebesar 35,13% pada KS, sedangkan metana yang dihasilkan pada KS + L sebesar 37,69%



Grafik IV.12 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH₄ dan CO₂ yang dihasilkan pada variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen (CR+KS) tanpa *pretreatment* dan campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen dengan *pretreatment* (CR+ KS + L)

Grafik IV.12 diatas menunjukkan produksi metana pada kulit kopi selama masa fermentasi 40 hari, produksi metana tertinggi diperoleh sebesar 34,47% pada CR + KS, sedangkan metana yang dihasilkan pada CR + KS + L sebesar 44,56%.

Pada penelitian yang dilakukan terdiri dari enam variabel, tiga diantaranya telah dilakukan *pretreatment* dengan penambahan kotoran luwak sebelumnya. Kotoran luwak yang ditambahkan adalah 125 ml dengan waktu fermentasi selama tiga hari. Kotoran luwak digunakan untuk mencegah kemungkinan gagalnya proses degradasi biologis menggunakan mikroorganisme cairan rumen, mengingat bahwa limbah kulit kopi mengandung beberapa zat kimia beracun seperti kafein, tanin, pektin dan polifenol yang diperkirakan membunuh mikroorganisme kotoran sapi sehingga menyebabkan lambatnya pembentukan gas metana. Pada penelitian sebelumnya (Corro, 2013) yang menggunakan substrat kulit kopi memerlukan waktu

yang lama hingga 8 bulan untuk mendapatkan komposisi metana yang konstan sebesar 60%. Kotoran luwak sendiri dipilih karena memiliki bakteri-bakteri yang memiliki aktifitas enzim yang tinggi antara lain xilanolitik, selulolitik (penghancur sel), dan proteolitik (penghancur protein) yang mampu membantu pencernaan luwak dalam melakukan fermentasi kulit dan biji kopi secara anaerobik di dalam ususnya.

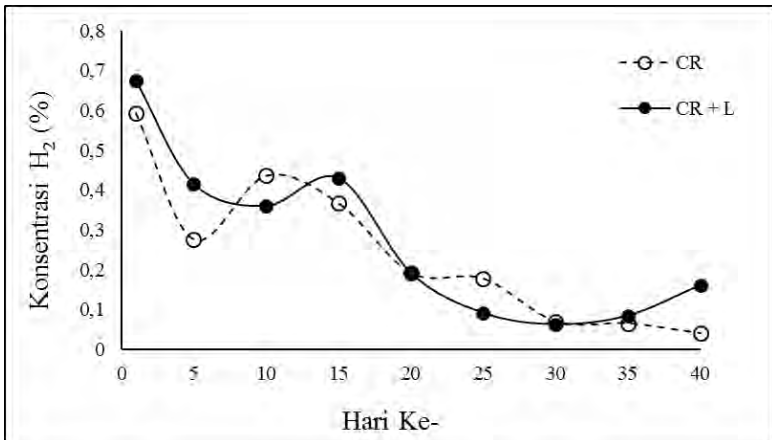
Grafik IV.10 sampai dengan IV.12 menunjukkan perbandingan gas metana (CH₄) dan CO₂ yang dihasilkan antara CR dengan CR + L, KS dengan KS + L dan CR + KS dengan CR + KS + L. Dari grafik dapat dilihat bahwa perbandingan variabel tanpa *pretreatment* dan dengan *pretreatment* penambahan kotoran luwak didapatkan konsentrasi metana yang cukup berbeda. Digester yang berisi substrat kulit kopi, air, kotoran sapi (KS), cairan rumen (CR) yang di-*pretreatmentment* dengan kotoran luwak (L) menghasilkan konsentrasi metana yang lebih tinggi yaitu sebesar 44,56% daripada digester tanpa *pretreatment* yang hanya mencapai 34,47%. Hal yang sama juga terjadi pada empat variabel lainnya yang memiliki konsentrasi lebih tinggi pada digester dengan *pretreatment* penambahan kotoran luwak. Dapat dilihat dari grafik bahwa peningkatan produksi biogas hanya terjadi sampai nilai tertentu, setelah itu mengalami penurunan. Hal ini dapat dikarenakan substrat yang telah habis, atau dapat disebabkan oleh faktor lingkungan terutama pH dan suhu (Fransiska, 2014).

Selain CH₄, dilakukan juga analisa untuk CO₂ setiap 5 hari sekali selama proses fermentasi anaerobik. Dari Grafik IV.10 sampai dengan IV.12 dapat dilihat produksi gas CO₂ ikut meningkat dengan meningkatnya gas metan. Nilai CO₂ yang tinggi tersebut dapat disebabkan karena belum terkonversinya CO₂ menjadi CH₄.

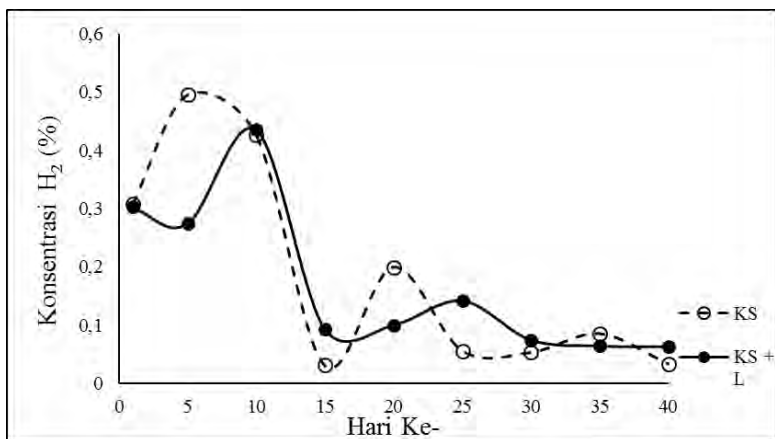


Tabel IV.7 Analisa gas H₂ pada kulit kopi (%)

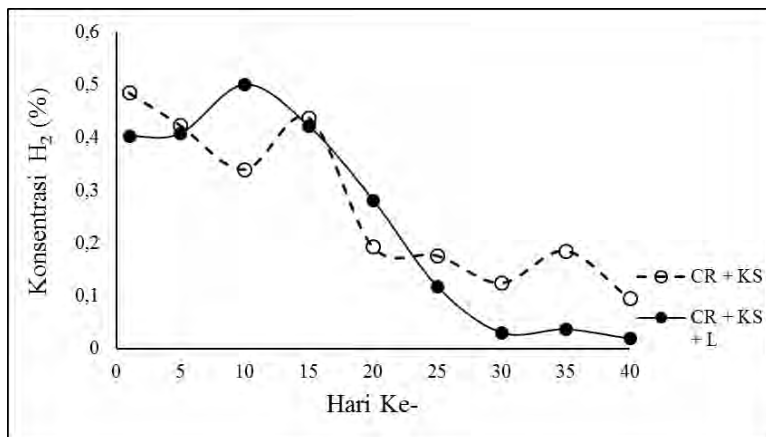
Hari-ke	1	5	10	15	20	25	30	35	40
CR	0,5938	0,2762	0,4366	0,367	0,1919	0,1776	0,0697	0,0652	0,0402
CR + L	0,6741	0,4152	0,3602	0,4296	0,1913	0,0913	0,0628	0,0851	0,1617
KS	0,3074	0,4958	0,4269	0,0305	0,1997	0,0559	0,0531	0,0852	0,0335
KS + L	0,3025	0,2742	0,4357	0,0937	0,1003	0,1423	0,0749	0,0645	0,0633
CR + KS	0,4852	0,4232	0,3398	0,438	0,1937	0,1768	0,1252	0,1858	0,0958
CR + KS + L	0,4027	0,4082	0,5004	0,4216	0,2819	0,1185	0,0313	0,0375	0,0198



Grafik IV.13 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi H₂ yang dihasilkan pada variabel cairan rumen (CR) tanpa *pretreatment* dan cairan rumen dengan *pretreatment* (CR + L)



Grafik IV.14 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi H_2 yang dihasilkan pada variabel kotoran sapi (KS) tanpa *pretreatment* dan kotoran sapi dengan *pretreatment* (KS + L)



Grafik IV.15 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi H_2 yang dihasilkan pada variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen (CR+KS) tanpa *pretreatment* dan campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen dengan *pretreatment* (CR+KS+L)

Dari grafik IV.13 dan IV.15 menunjukkan kadar gas H₂ cenderung mengalami penurunan proses selama proses fermentasi anaerobik. Menurunnya gas H₂ karena pada fase metanogenesis gas CO₂ dan H₂ diubah menjadi metana dengan bantuan bakteri *Methanobacterium*, *Methanococcus* (Yadvika, dkk 2004).

IV.6 Heating Value

Nilai Panas (Nilai Pembakaran) atau HV (*Heating Value*) adalah jumlah panas yang dikeluarkan oleh bahan bakar bila bahan bakar tersebut dibakar. Dalam pengukuran nilai *heating value* pada biogas, komposisi gas sangat mempengaruhi *heating value* terutama gas methane, semakin tinggi komposisi gas methane maka *heating value* yang didapatkan akan semakin tinggi. Adapun *Heating Value* pada masing-masing variabel mikroorganisme kotoran sapi (KS), cairan rumen (CR) dan campuran antara kotoran sapi dan rumen (CR+KS) dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel IV.8 Nilai *Heating Value* pada setiap reaktor

	Tanpa Pretreatment			Dengan Pretreatment		
Kode	CR	KS	CR-KS	CR+L	KS+L	CR+KS+L
Heating Value (BTU/gal)	13207	21482	21893	22840	23495	27770

Dari gambar diatas dapat dilihat bahwa nilai kalor tertinggi didapat pada saat komposisi CH₄ mencapai 44,56% pada variabel CR+KS+L dengan nilai *heating value* sebesar 27770 BTU/gal (Fachry, 2004).

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

1. *Pretreatment* secara biologis dengan menggunakan cairan kotoran luwak dapat mendegradasi komponen inhibitor pada kulit kopi dengan variabel penambahan cairan kotoran luwak sebesar 125 ml per 10 gr kulit kopi dengan waktu perendaman selama 3 (tiga) hari yang terbukti paling optimum.
2. Penurunan komponen inhibitor dengan *biological pretreatment* mendegradasi polyphenol (total penol) dari 3,78% menjadi 0,03%, untuk kafein dari 0,91% menjadi 0,03%, untuk tanin dari 3,11% menjadi 0,12% dan mendegradasi pectin dari 2,16% menjadi 0,05%.
3. *Biological pretreatment* dengan menggunakan kotoran luwak juga menaikkan konsentrasi selulosa dalam kulit kopi sebesar 12,25%, hal ini terlihat pada puncak difraksi 22,5° yang merujuk pada *reflector plane* (200). Peningkatan konsentrasi selulosa disebabkan terdegradasinya kandungan lignin pada limbah kulit buah kopi, sehingga luas area dari kristalin selulosa meningkat.
4. Fermentasi anaerobik dengan *Biological pretreatment* menggunakan cairan kotoran luwak menghasilkan konsentrasi gas metana lebih tinggi dibandingkan dengan tanpa *pretreatment*. Hal ini dapat dilihat pada variabel cairan rumen dengan *pretreatment* (CR + L) menghasilkan konsentrasi gas metana sebesar 36,65% lebih besar dari cairan rumen (CR) tanpa *pretreatment* yang hanya mencapai konsentrasi gas metana sebesar 21,19%, untuk variabel kotoran sapi dengan *pretreatment* (KS + L) menghasilkan konsentrasi gas metana sebesar 37,69% lebih besar dari variabel kotoran sapi (KS) tanpa *pretreatment* yang hanya mencapai konsentrasi gas

metana sebesar 35,13%, dan untuk variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen dengan *pretreatment* (KS + CR + L) menghasilkan konsentrasi gas metana sebesar 44,56% juga lebih besar dari variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen (CR + KS + L) tanpa *pretreatment* yang hanya mencapai konsentrasi gas metana sebesar 34,13%

5. Biogas dengan kadar metana tertinggi dihasilkan oleh reaktor dengan variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen (KS+CR+L) dengan *pretreatment* dengan konsentrasi metana sebesar 44,56% dengan lama waktu fermentasi selama 20 hari.
6. Nilai kalor tertinggi didapat pada saat komposisi gas metana mencapai 44,56% pada variabel campuran antara cairan rumen dan kotoran sapi (CR+KS+L) dengan nilai heating value sebesar 27770 BTU/gal

V.2 Saran

Sebaiknya fermentasi tetap dilanjutkan setelah hari ke-40 sampai gas metana mencapai grafik stasioner. Karena kurva konsentrasi metana vs Waktu fermentasi yang terjadi selama proses fermentasi akan terus naik sampai mencapai stasioner, setelah mencapai stasioner , maka proses fermentasi dapat dihentikan.

APPENDIKS

A.1 Perhitungan Densitas (ρ)

1. Kulit kopi

(kulit kopi berbentuk padatan kecil/serbuk, perhitungan densitas (ρ) kulit kopi dilakukan dalam gelas ukur 10 ml dan dilakukan secara triplo)

- Massa kulit kopi = 1,0036 gram
Volume awal air dalam gelas ukur 10 ml = 9 ml
Volume akhir air dalam gelas ukur 10 ml = 9,4 ml
(volume kulit kopi = 0,4ml)

$$\begin{aligned}\text{densitas } (\rho) &= \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \\ &= \frac{1,0036}{0,4} \\ &= 2,509 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}\end{aligned}$$

- Massa kulit kopi = 1,0035 gram
Volume awal air dalam gelas ukur 10 ml = 9 ml
Volume akhir air dalam gelas ukur 10 ml = 9,6 ml
(volume kulit kopi = 0,6ml)

$$\begin{aligned}\text{densitas } (\rho) &= \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \\ &= \frac{1,0035}{0,6} \\ &= 1,6725 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}\end{aligned}$$

- Massa kulit kopi = 1,003 gram
Volume awal air dalam gelas ukur 10 ml = 9 ml
Volume akhir air dalam gelas ukur 10 ml = 9,6 ml
(volume kulit kopi = 0,6ml)

$$\begin{aligned}\text{densitas } (\rho) &= \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \\ &= \frac{1,003}{0,6} \\ &= 1,6716 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}\end{aligned}$$

- densitas rata – rata = $\frac{2,509 + 1,6725 + 1,6716}{3}$
 $= 1,951 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}$

2. Cairan Kotoran sapi

(perhitungan densitas (ρ) Cairan kotoran sapi dilakukan dalam piknometer 10 ml dan dilakukan secara triplo)

- Berat piknometer 10 ml (kosong) = 13,3130 gram

- Berat piknometer 10 ml + sampel = 23,6020 gram

$$\begin{aligned}\text{densitas } (\rho) &= \frac{(\text{Berat piknometer 10 ml + sampel}) - \text{Berat piknometer 10 ml (kosong)}}{\text{volume piknometer (10ml)}} \\ &= \frac{23,6020 - 13,3130}{10\text{ml}} \\ &= 1,0289 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}\end{aligned}$$

- Berat piknometer 10 ml + sampel = 23,6367 gram

$$\begin{aligned}\text{densitas } (\rho) &= \frac{(\text{Berat piknometer 10 ml + sampel}) - \text{Berat piknometer 10 ml (kosong)}}{\text{volume piknometer (10ml)}} \\ &= \frac{23,6367 - 13,3130}{10\text{ml}} \\ &= 1,03237 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}\end{aligned}$$

- Berat piknometer 10 ml + sampel = 23,5652 gram
 densitas (ρ) =
$$\frac{(\text{Berat piknometer 10 ml + sampel}) - \text{Berat piknometer 10 ml (kosong)}}{\text{volume piknometer (10ml)}}$$

$$= \frac{23,5652 - 13,3130}{10\text{ml}}$$

$$= 1,0252 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}$$
- densitas rata – rata =
$$\frac{1,0289 + 1,03237 + 1,02526}{3}$$

$$= 1,02883 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}$$

3. Cairan rumen

(perhitungan densitas (ρ) Cairan kotoran sapi dilakukan dalam piknometer 10 ml dan dilakukan secara triplo)

- Berat piknometer 10 ml (kosong) = 13,3138 gram
- Berat piknometer 10 ml + sampel = 23,5453 gram
 densitas (ρ) =
$$\frac{(\text{Berat piknometer 10 ml + sampel}) - \text{Berat piknometer 10 ml (kosong)}}{\text{volume piknometer (10ml)}}$$

$$= \frac{23,5453 - 13,3138}{10\text{ml}}$$

$$= 1,02315 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}$$
- Berat piknometer 10 ml + sampel = 23,4536 gram
 densitas (ρ) =
$$\frac{(\text{Berat piknometer 10 ml + sampel}) - \text{Berat piknometer 10 ml (kosong)}}{\text{volume piknometer (10ml)}}$$

$$= \frac{23,4536 - 13,3138}{10\text{ml}}$$

$$= 1,01398 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}$$

- Berat piknometer 10 ml + sampel = 23,5734 gram
 densitas (ρ) =
$$\frac{(\text{Berat piknometer 10 ml + sampel}) - \text{Berat piknometer 10 ml (kosong)}}{\text{volume piknometer (10ml)}}$$

$$= \frac{23,5734 - 13,3138}{10 \text{ ml}}$$

$$= 1,02596 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}$$
- densitas rata – rata =
$$\frac{1,02315 + 1,01398 + 1,02596}{3}$$

$$= 1,02103 \frac{\text{gram}}{\text{ml}}$$

A.2 Perhitungan kebutuhan Urea untuk mencapai C/N rasio yang optimum :

1. Kadar C, O, N dan H dalam Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)

- Kadar C = $\frac{12}{60} \times 100 \%$
 = 20 %
- Kadar O = $\frac{16}{60} \times 100 \%$
 = 26,67 %
- Kadar N = $\frac{28}{60} \times 100 \%$
 = 46,67 %
- Kadar H = $\frac{4}{60} \times 100 \%$
 = 6,67 %

2. Kadar C dan N dalam Kulit kopi

- Kadar C = 18 %
- Kadar N = 0,41 %

3. Perhitungan C/N rasio Urea $= \frac{20\%}{6,7\%}$
 $= 2,99$
4. Perhitungan kebutuhan Urea untuk mencapai C/N rasio yang optimum
- $$\frac{C}{N} = \frac{\%C \text{ KK} \times \text{bobot KK} + \%C \text{ Urea} \times \text{bobot Urea}}{\%N \text{ KK} \times \text{bobot KK} + \%N \text{ Urea} \times \text{bobot Urea}}$$

$$30 = \frac{18 \times 632 + 20 \times \text{bobot Urea}}{0,41 \times 632 + 46,67 \times \text{bobot Urea}}$$

$$30 = \frac{113,76 + 20 \times \text{bobot Urea}}{2,5912 + 46,67 \times \text{bobot Urea}}$$

$$77,736 + 14,001 \text{ bobot urea} = 113,76 + 20 \text{ bobot urea}$$

$$11,2008 \text{ urea} = 36,024$$

$$\text{Urea} = 3,216 \text{ gram}$$

A.3 Membuat Larutan NaOH 1 N

Contoh perhitungan pembuatan larutan NaOH 500 ml

$$M = \frac{\text{massa}}{Mr} \times \frac{1000}{V \text{ (ml)}}$$

$$1 \text{ N} = \frac{\text{massa}}{40} \times \frac{1000}{500 \text{ ml}}$$

Massa = 20 gram (Massa NaOH yang dibutuhkan untuk membuat larutan NaOH 1 N sebanyak 500 ml)

A.4 Membuat Larutan H₂SO₄ 1 N

Contoh perhitungan pembuatan larutan H₂SO₄ 500 ml

$N = (10\% \times \% \text{ H}_2\text{SO}_4 \times \text{berat jenis H}_2\text{SO}_4) \times (\text{Valensi asam/BM})$

$$= (10\% \times 98\% \times 1,84) \times \left(\frac{2}{98,08}\right)$$

$$= 37 \text{ N}$$

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

$$V_1 \times 37 \text{ N} = 500 \text{ ml} \times 1 \text{ N}$$

$$V_2 = 13,6 \text{ ml}$$

Dimana $V_1 = \text{Volume H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}$

$N_1 = \text{konsentrasi H}_2\text{SO}_4 \text{ hasil perhitungan}$

$V_2 = \text{Volume aquadest yang ditambahkan}$

$N_2 = \text{konsentrasi H}_2\text{SO}_4 \text{ yang diinginkan}$

A.5 Membuat Larutan H₂SO₄ 72%

Contoh perhitungan

$$\begin{aligned} \text{Massa larutan asam pekat} &= V \times \rho \\ &= 10 \text{ ml} \times 1,84 \text{ g/ml} \\ &= 18,4 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{SO}_4 &= \text{massa larutan} \times \text{massa konsentrasi H}_2\text{SO}_4 \\ &= 18,4 \text{ gr} \times 98\% \\ &= 18,032 \text{ gr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa air} &= \text{massa larutan} - \text{massa H}_2\text{SO}_4 \\ &= 18,4 - 18,032 \\ &= 0,368 \text{ gr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 72\% &= \frac{m \text{ H}_2\text{SO}_4}{(m \text{ H}_2\text{SO}_4 + m \text{ air} + \text{air yang dibutuhkan})} \\ 72\% &= \frac{18,032}{(18,032 + 0,368 = x)} \end{aligned}$$

$$x = 6,64 \text{ ml}$$

Dimana ; x = massa air yang ditambahkan

A.6 Menghitung Kadar Selulosa, Hemiselulosa, dan Lignoselulosa

$$\text{Kadar Selulosa} = \left(\frac{c-d}{a} \right) \times 100\%$$

$$\text{Kadar Hemiselulosa} = \left(\frac{b-c}{a} \right) \times 100\%$$

$$\text{Kadar Lignin} = \left(\frac{d-e}{a} \right) \times 100\%$$

Contoh perhitungan

Data	
Massa	gram
a	1,0025
b	0,754
c	0,428
d	0,215
e	0,076

$$\text{Kadar Selulosa} = \left[\frac{c-d}{a} \right] \times 100\%$$

$$\text{Kadar Hemiselulosa} = \left[\frac{b-c}{a} \right] \times 100\%$$

$$\text{Kadar Lignin} = \left[\frac{d-e}{a} \right] \times 100\%$$

$$\text{Abu} = \left[\frac{e}{a} \right] \times 100\%$$

Dimana :

a = ODW (*oven dry weight*) awal sampel biomassa lignoselulosa

b = ODW (*oven dry weight*) residu sampel direfluk dengan air panas

c = ODW (*oven dry weight*) residu sampel setelah direfluk dengan 0,5 M H₂SO₄

d = ODW (*oven dry weight*) residu sampel setelah diperlakukan dengan 72% H₂SO₄ dan kemudian diencerkan menjadi 4% H₂SO₄

e = abu dari residu sampel.

$$\begin{aligned} \text{Kadar selulosa} &= \left(\frac{0,428 - 0,215}{1,0025} \right) \times 100\% \\ &= 21,25\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kadar Hemiselulosa} &= \left(\frac{0,754 - 0,428}{1,0025} \right) \times 100\% \\ &= 32,52\% \end{aligned}$$

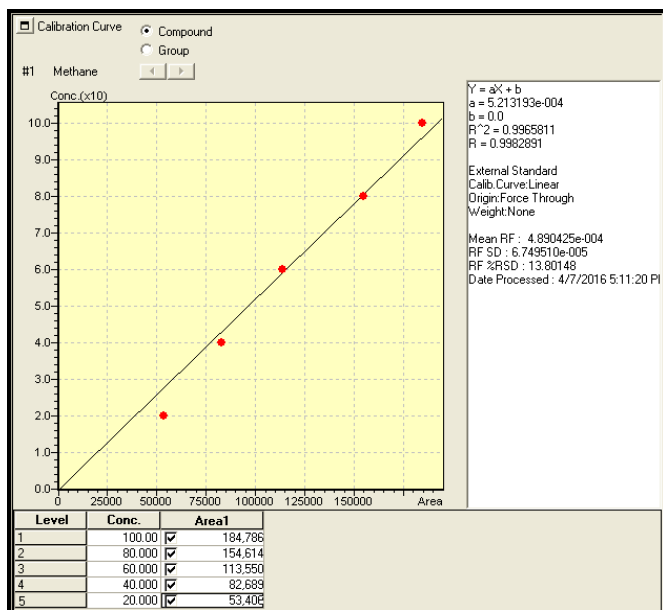
$$\text{Kadar Lignin} = \left(\frac{0,215 - 0,076}{1.0025} \right) \times 100\%$$

$$= 13,87\%$$

A.7 Membuat Kurva Standar Gas Metana

Tabel A.1 Data Pembuatan Kurva Kalibrasi Gas Metana

No Run	100	80	60	40	20
1	197259,4	154614,5	113550	74866	66799
2	186545,8	148119,1	97843	94723	81751
3	207206,6	143659,5	136313	82689	66131
4	184785,6	156937,6	124323	88788	66616
5	180013,7	142421	130102	75396	53406
6	194762,6	143056	94743	91592	70288
Average	191762,3	148134,6	116145,7	84675,67	67498,5

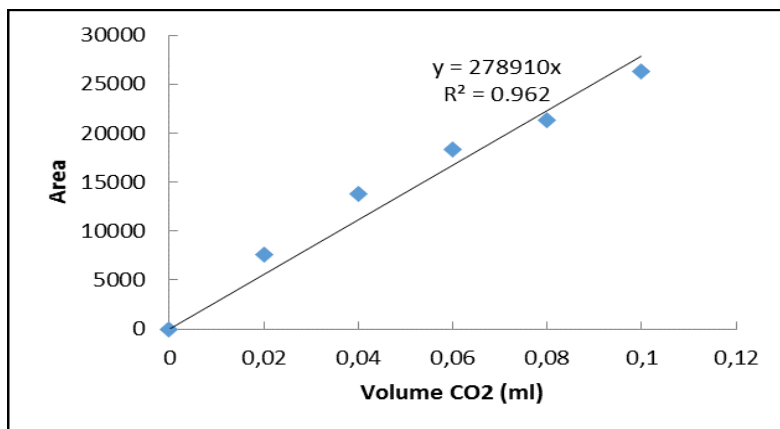


Gambar A.1 Kurva Standar Gas Metana

A.8 Membuat Kurva Standar Gas CO₂

Tabel A.2 Data Pembuatan Kurva Kalibrasi Gas CO₂

Volume	Area		
ml CO ₂	Area 1	Area 2	Rata2
0	0	0	0
0,02	7662,8	7610,2	7636,5
0,04	13405,9	14142	13773,95
0,06	18004,4	18672,7	18338,55
0,08	20977,8	21677,5	21327,65
0,1	25344,1	27174,4	26259,25



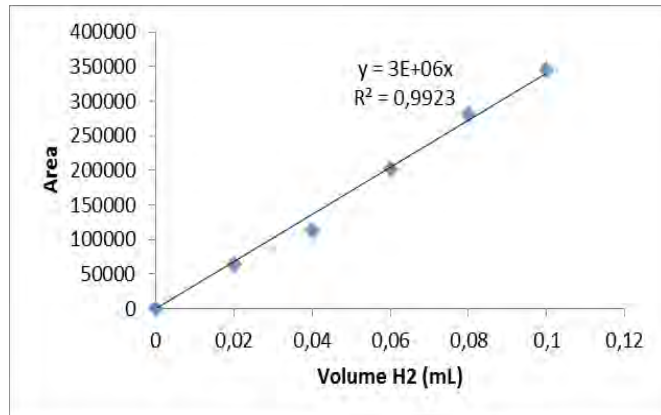
Gambar A.2 Kurva Standar Gas CO₂

A.9 Membuat Kurva Standar Gas H₂

Tabel A.2 Data Pembuatan Kurva Kalibrasi Gas H₂

Volume	Area			
mL H ₂	Area 1	Area 2	Area 3	Rata2
0				0
0,02	66.389,9	61.199,7	-	63.794,8

0,04	113.710,7	111.782,8	-	112.746,8
0,06	185.959,0	197.986,2	223.035,9	202.327,0
0,08	240.479,2	293.939,7	309.247,4	281.222,1
0,1	358.154,7	328.613,6	348.114,1	344.960,8



Gambar A.3 Kurva Standar Gas H₂

A.10 Total solid (TS) dan Volatile solid (VS) dalam reactor

Perhitungan TS dan VS

$$\text{Total Solid} = a \times (1000 / V)$$

Contoh perhitungan :

$$\begin{aligned} \text{Total Solid} &= 0,5546 \times (1000/10) \\ &= 55,46 \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$\text{Volatile Solid} = \text{TS} - \text{Ash}$$

$$\text{Ash (g/l)} = a \times (1000/V)$$

a = perbedaan berat dari cawan penguap setelah dipanaskan pada suhu 700°C dengan berat cawan kosong

V = volume sampel

Contoh perhitungan :

$$\begin{aligned} \text{Ash} &= 0,324 \times (1000/10) \\ &= 32,4 \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{VS} &= \text{TS} - \text{Ash} \\
 &= 55,46 \text{ g/l} - 32,4 \text{ g/l} \\
 &= 23,06 \text{ g/l}
 \end{aligned}$$

Tabel A.3 Perubahan TS selama proses anaerobik kulit kopi (g/l)

Hari Ke-	KS	CR	KS + CR	KS + L	CR + L	KS + CR + L
5	36,33	32,25	49,32	25,07	26,92	45,09
10	36,27	31,63	38,76	19,39	23,71	27,66
15	34,07	29,58	28,22	17,95	17,62	18,73
20	28,47	26,99	21,2	11,12	16,95	12,67
25	27,92	25,27	14,17	10,85	16,11	11,18
30	27,63	24,37	14,1	10,8	15,28	9,35
35	22,43	23,41	13,7	10,41	14,3	8,52
40	22,9	21,02	13,01	10,82	13,41	8,43

Tabel A.4 Perubahan VS selama proses anaerobik kulit kopi (g/l)

A.11 Chemical Oxygen Demand (COD)

Hari Ke-	KS	CR	KS + CR	KS + L	CR + L	KS + CR + L
5	32,18	22,47	37,92	20,3	19,47	38,47
10	29,64	21,08	29,93	17,14	18,55	22,72
15	26,61	21,38	21,03	14,34	14,28	14,49
20	22,31	20,31	16,36	9,1	15,28	9,02
25	21,16	16,34	11,25	8,9	11,56	8,36
30	16,36	12,05	9,55	8,37	14,74	8,38
35	13,52	10,05	8,15	8,07	12,55	6,28
40	13,4	9,38	7,15	7,97	12,55	5,28

Tabel A.5 Perubahan COD terhadap lamanya fermentasi anaerobik (mg/L)

Hari	CR	KS	CR+KS	CR+L	KS+L	CR+KS+L
5	25288,5133	24953,12184	25087,28	14555,99	17909,902	22350,77
10	25288,5133	24751,88698	19975,62	12241,16	16058,8694	20928,42
15	22594,3708	23081,5895	18071,95	8921,594	14274,5506	14915,08
20	22289,8727	19122,999	17751,69	8647,98	14190,0001	14640,56
25	17477,1741	17156,91176	17477,17	8326,821	11986,9624	13679,78
30	17385,671	15967,3659	17065,41	7777,8	9882,381	13154,67
35	17294,167	15006,579	16836,65	7274,531	9150,353	12352,98
40	17065,408	13496,771	16321,55	7045,772	8647,9802	11483,69

A.12 Produksi *Volatile fatty acid* (VFA)

Tabel A.6 Pengaruh lama fermentasi terhadap VFA yang terbentuk pada Cairan Rumen (CR) tanpa *pretreatment* (% v/v)

Hari	Asam Asetat	Asam Propionat	Asam Butirat
5	0,1147	0,0646	0,1317
10	0,0451	0,0472	0,1410
15	0,0358	0,0415	0,1426
20	0,0313	0,0968	0,2491
25	0,0794	0,2035	0,2951
30	0,0077	0,1098	0,2040
35	0,0020	0,1225	0,2211
40	0,0171	0,0382	0,0992

Tabel A.7 Pengaruh lama fermentasi terhadap VFA yang terbentuk pada Cairan Rumen (CR) dengan *pretreatment* dengan penambahan Feses Luwak (L) (% v/v)

Hari	Asam Asetat	Asam Propionat	Asam Butirat
5	0,027436	0,0135406	0,012884
10	0,025	0,0045268	0,016333

15	0	0,0353363	0,02038
20	0,007175	0,0134498	0,046172
25	0	0	0,001065
30	0,008987	0,0354657	0,020655
35	0,0065	0,0788	0,0149
40	0,0057	0,0023	0,1278

Tabel A.8 Pengaruh lama fermentasi terhadap VFA yang terbentuk pada Kotoran Sapi (KS) tanpa pretreatment (% v/v)

Hari	Asam Asetat	Asam Propionat	Asam Butirat
5	0,0399	0,0230	0,0549
10	0,0313	0,0472	0,1410
15	0,0221	0,0288	0,0996
20	0,0048	0,0330	0,0872
25	0,0046	0,0895	0,1877
30	0,0051	0,1221	0,0189
35	0,0041	0,0146	0,0012
40	0,0065	0,0014	0,0534

Tabel A.9 Pengaruh lama fermentasi terhadap VFA yang terbentuk pada Kotoran Sapi (KS) dengan *pretreatment* dengan penambahan Feses Luwak (L) (% v/v)

Hari	Asam Asetat	Asam Propionat	Asam Butirat
5	0,009349	0,0075692	0,011994
10	0	0,0155003	0,03513
15	0	0,0574096	0,070012

20	0,00531	0,0160453	0,036238
25	0,0054	0,102777	0,14663
30	0	0,103964	0,178499
35	0,0145	0,1046	0,0743
40	0,0064	0,0511	0,0766

Tabel A.13 Pengaruh lama fermentasi terhadap VFA yang terbentuk pada Cairan Rumen (CR) dan Kotoran Sapi (KS) tanpa *pretreatment* (% v/v)

Hari	Asam Asetat	Asam Propionat	Asam Butirat
5	0,068629	0,0451903	0,074598
10	0	0,0118128	0,02367
15	0,034575	0,0361696	0,197694
20	0,1144	0,2058	0,2871
25	0,038113	0,0911069	0,33346
30	0,025344	0,219882	0,313233
35	0,0241	0,0251	0,2115
40	0,0376	0,2023	0,1292

Tabel A.11 Pengaruh lama fermentasi terhadap VFA yang terbentuk pada Cairan Rumen (CR), Kotoran Sapi (KS) dengan *pretreatment* dengan penambahan Feses Luwak (L) (% v/v)

Hari	Asam Asetat	Asam Propionat	Asam Butirat
5	0,050328	0,0294204	0,114478
10	0,120201	0,163419	0,227543
15	0,01366	0,0575105	0,081659

20	0,022662	0	0,129699
25	0,038113	0,123323	0,193178
30	0,021236	0,20551	0,226924
35	0,0316	0,1275	0,1233
40	0,0241	0,1157	0,1120

Tabel A.12 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH₄ yang dihasilkan pada kulit kopi selama fermentasi 40 hari (%)

Hari-ke	1	5	10	15	20	25	30	35	40
CR	0	0,216	1,372	4,607	12,27	12,685	12,847	21,193	20,20
CR + L	0,057	0,939	5,748	7,789	26,24	36,648	32,599	20,225	24,77
KS	0,053	0,124	0,154	10,736	23,07	25,991	35,130	30,722	30,17
KS + L	0,062	0,123	0,484	32,49	33,69	37,698	33,039	22,279	21,648
CR + KS	0,031	0,254	0,352	0,732	7,38	12,327	13,229	18,099	34,469
CR + KS + L	0,332	1,419	3,542	10,53	44,56	43,767	34,410	20,623	17,345

Tabel A.13 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CO₂ yang dihasilkan pada kulit kopi selama fermentasi 40 hari (%)

Hari-ke	1	5	10	15	20	25	30	35	40
CR	0,390	13,679	22,625	21,62	36,918	47,249	28,980	36,530	20,219
CR + L	0,475	0,243	1,617	0,984	31,590	45,077	17,874	26,210	34,382
KS	2,827	1,287	0,337	22,09	56,604	40,153	28,424	27,668	15,393
KS + L	1,125	4,924	12,03	50,06	51,066	45,909	30,946	34,485	23,167
CR + KS	0,869	2,273	1,132	21,95	36,886	53,262	12,019	19,246	27,498
CR + KS + L	6,772	8,669	0,329	10,55	50,141	42,544	31,69	25,677	16,98

Tabel A.15 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi H₂ yang dihasilkan pada kulit kopi selama fermentasi 40 hari (%)

Hari-ke	1	5	10	15	20	25	30	35	40
CR	0,5938	0,2762	0,4366	0,367	0,1919	0,1776	0,0697	0,0652	0,0402
CR + L	0,6741	0,4152	0,3602	0,4296	0,1913	0,0913	0,0628	0,0851	0,1617
KS	0,3074	0,4958	0,4269	0,0305	0,1997	0,0559	0,0531	0,0852	0,0335
KS + L	0,3025	0,2742	0,4357	0,0937	0,1003	0,1423	0,0749	0,0645	0,0633
CR + KS	0,4852	0,4232	0,3398	0,438	0,1937	0,1768	0,1252	0,1858	0,0958
CR + KS + L	0,4027	0,4082	0,5004	0,4216	0,2819	0,1185	0,0313	0,0375	0,0198

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

1. *Pretreatment* secara biologis dengan menggunakan cairan kotoran luwak dapat mendegradasi komponen inhibitor pada kulit kopi dengan variabel penambahan cairan kotoran luwak sebesar 125 ml per 10 gr kulit kopi dengan waktu perendaman selama 3 (tiga) hari yang terbukti paling optimum.
2. Penurunan komponen inhibitor dengan *biological pretreatment* mendegradasi polyphenol (total penol) dari 3,78% menjadi 0,03%, untuk kafein dari 0,91% menjadi 0,03%, untuk tanin dari 3,11% menjadi 0,12% dan mendegradasi pectin dari 2,16% menjadi 0,05%.
3. *Biological pretreatment* dengan menggunakan kotoran luwak juga menaikkan konsentrasi selulosa dalam kulit kopi sebesar 12,25%, hal ini terlihat pada puncak difraksi 22,5° yang merujuk pada *reflector plane* (200). Peningkatan konsentrasi selulosa disebabkan terdegradasinya kandungan lignin pada limbah kulit buah kopi, sehingga luas area dari kristalin selulosa meningkat.
4. Fermentasi anaerobik dengan *Biological pretreatment* menggunakan cairan kotoran luwak menghasilkan konsentrasi gas metana lebih tinggi dibandingkan dengan tanpa *pretreatment*. Hal ini dapat dilihat pada variabel cairan rumen dengan *pretreatment* (CR + L) menghasilkan konsentrasi gas metana sebesar 36,65% lebih besar dari cairan rumen (CR) tanpa *pretreatment* yang hanya mencapai konsentrasi gas metana sebesar 21,19%, untuk variabel kotoran sapi dengan *pretreatment* (KS + L) menghasilkan konsentrasi gas metana sebesar 37,69% lebih besar dari variabel kotoran sapi (KS) tanpa *pretreatment* yang hanya mencapai konsentrasi gas

metana sebesar 35,13%, dan untuk variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen dengan *pretreatment* (KS + CR + L) menghasilkan konsentrasi gas metana sebesar 44,56% juga lebih besar dari variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen (CR + KS + L) tanpa *pretreatment* yang hanya mencapai konsentrasi gas metana sebesar 34,13%

5. Biogas dengan kadar metana tertinggi dihasilkan oleh reaktor dengan variabel campuran antara kotoran sapi dan cairan rumen (KS+CR+L) dengan *pretreatment* dengan konsentrasi metana sebesar 44,56% dengan lama waktu fermentasi selama 20 hari.
6. Nilai kalor tertinggi didapat pada saat komposisi gas metana mencapai 44,56% pada variabel campuran antara cairan rumen dan kotoran sapi (CR+KS+L) dengan nilai heating value sebesar 27770 BTU/gal

V.2 Saran

Sebaiknya fermentasi tetap dilanjutkan setelah hari ke-40 sampai gas metana mencapai grafik stasioner. Karena kurva konsentrasi metana vs Waktu fermentasi yang terjadi selama proses fermentasi akan terus naik sampai mencapai stasioner, setelah mencapai stasioner , maka proses fermentasi dapat dihentikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Alfa I.M., Dahunsi S.O., O.T. Iorhemen, O.T., Okafor, C.C., Ajayi, S.A., 2014, "Comparative Evaluation of Biogas Production from Poultry Droppings, Cow Dung and Lemon Grass", *Bioresource Technology*, Vol. 157, Hal. 270-277
- Anonim. 2012. *Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Ketenagalistrikan, Energi Baru, Terbarukan, dan Konversi*. (Online)
http://www.p3tkebt.esdm.go.id/index.php?option=com_content&view=article&id=337&Itemid=529&lang=en.
Diakses tanggal 26 Januari 2016
- Anonim. 2015. *Laboratory Equipments and Supplies*. (Online)
<http://alatlab.org/pengertian-bod-biological-oxygen-demand-adalah/>. Diakses tanggal 26 Januari 2016
- Aubart, C., Farinet, J.L., 1983, "Anaerobic Digestion of Pig and Cattle Manure in Large-Scale Digesters and Power Production From Biogas". Symp. Pap. Energy Biomass Wastes VII, 741-766.
- Baba, Y., Tanabe, T., Shirai, N., Watanabe, T., Honda, Y., 2011, "Pretreatment of Japanese Cedar Wood by White Rot Fungi and Ethanolysis for Bioethanol Production", *Biomass Bioenergy*, Vol. 35.
- Bailey, J. E., dan Ollis, D. F., 1986, *Biochemical Engineering Fundamentals*, Mc GrawHill Inc, New York.
- Battista F., 2015, *Optimization of biogas production from coffee production waste*, *Bioresource Technology* 200 (2016) 884–890, Italy
- Bardiya, N., Gaur, A.C., 1997, "Effects of Carbon and Nitrogen Ratio on Rice Straw Biomethanation", *J. Rural Energy*, Vol. 1 (1-4), Hal. 1-16.
- Bi, Wentao., Zhou Jun., Row, Kyung Ho., 2010. *Decaffeination of Coffee Bean Waste by Solid-Liquid Extraction*. *Korean J. Chem. Eng.*, 28(1), 221-224.

- Chynoweth, D.P., Haley, P., Owens, J., Teixeira, A., Townsend, T., Xu, Q., Choi, H.I., 2003, Anaerobic Composting for Recovery of Nutrients, Compost, and Energy from Solid Waste During Space Mission, In: Pullammanappallil, P., Mc Comb. A. Diaz, L.F., Bidlingmaier, W. (eds), Proceedings of The Fourth International Conference of ORBIT Association of Biological Processing of Organics, ORBIT, Perth, Australia, Hal. 126-135.
- Corro, G., Panigua, L., Pal, U., Banuelos, F., Rosas, M., 2013, "Generation of Biogas from Coffee Pulp and Cow-Dung Co-Digestion: Infrared studies of postcombustion emission", Energy Conversion and Management, Vol. 74, hal. 471-481.
- Dowd, S.E., Callaway, T.R., Wolcott, R.D., Sun, Y., McKeehan, T., Hagevoort, R.G., Edrington, T.S., 2008, "Evaluation of The Bacterial Diversity in The Feces of Cattle Using 16S rDNA Bacterial Tag-Encoded FLX Amplicon Pyrosequencing (bTEFAP)", *BMC Microbiology*, BioMed Central Ltd.
- Environmental Protection Agency. 2001. *Method 1684 Total, Fixed, and Volatile Solids in Water, Solids, and Biosolids*.
- Fachry, Rasyidi. 2004 *Penentuan Nilai Kalorifik yang Dihasilkan dari Proses Pembentukan Biogas*. Jurnal Teknik Kimia No.2, Vol.5. Hal. 11.
- Fengel, D., Wegener G., 1985, Kayu: Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-Reaksi, Gadjah Mada University Press, Indonesian Edition, 124-149.
- Fox, M., Noike, T., 2004, "Wet Oxidation Pretreatment For The Increase in Anaerobic Biodegradability of Newspaper Waste", *Bioresource Technology*, Vol. 91, Hal. 273-281.
- Grabber, J.H., 2005. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. *Crop Sci.* 45, 820–831.
- Harasimowicz, M., P. Orluk., G. Zakrzewska-Trznadel and A.G. Chmielewski., 2007, "Application of Polyimide Membranes

- for Biogas Purification and Enrichment”, Journal of Hazardous Materials, vol. 144, pp. 698 – 702.
- Ismayana, A., Indrasti, N.A.I., Maddu, A., Fredy, A. 2012. *Factors of Initial C/N and Aeration Rate in Co-Composting Process of Baggase and Filter Cake*. Jurnal Teknologi Industri Pertanian, 22 (3):173-179.
- Ileana., 2014. “Pretreatment Bahan Lignoselulosa” (Online)
<https://cropstechnology.wordpress.com/2014/03/31/preatreatment-bahan-lignoselulosa/>. Diakses tanggal 31 Mei 2016 pukul 17.43
- Kanal Satu, 2014, “RPH :80 % Sapi Potong Adalah Betina”, www.kanalsatu.com.
- Kalia, A.K., Kanwar, S.S., 1989, “Anaerobic Fermentation of Ageratum for Bioags Production”, Biol. Wastes. Vol 32, Hal. 155-158.
- Kotsyurbenko, O.R., Nozhevnikova, A.N., Kalyuzhnyy, S.V., Zavarzin, G.A., 1993, Metanogenic Digestion of Cattle Manure at Low Temperature”, Mikrobiologiya Vol. 62 (4), Hal. 761-771.
- Krisno, A. 2011. *Pemanfaatan bakteri lactobacillus casei dalam upaya menjaga kesehatan pencernaan manusia*, (online)
<http://aguskrisnoblog.wordpress.com/2011/01/11/pemanfaatan-bakteri-lactobacillus-casei-dalam-upaya-menjaga-kesehatan-pencernaan-manusia>. diakses pada tanggal 21 Desember 2015
- Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K., *Characterization of Cellulose Nanocrystals Poduced by Acid-Hydrolysysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste*. 2014. Journal of Materials physics and Chemistry, Vol. 2.
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., Dale, B.E., 2005. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. Appl. Biochem. Biotechnol., 1081–1099.
- Lin, Y., Wang, D. Wu, S., Wang, C., 2009, “Alkali Pretreatment Enhances Biogas Production in Anaerobic Digestion of Pulp

- and Paper Sludge”, J. Hazard. Mater., Vol. 170, Hal. 366-373
- Lee, J.M., 1992, “Biochemical Engineering”, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 83-94
- Mohanrao, G.J., 1974, Scientific Aspects of Cow Dung Digestion”, Khadi Gramodyog, Vol. 29 (7), Hal. 340-347.
- Petterson, A. ; Wellinger, A., 2009, “Biogas Upgrading Technologies – Development and Innovation”, Available at : <http://ica-biogas.net/>.
- Takeneka, A., 2008, “The Properties of Rumen Microorganism And Their Contribution to Methane Production”, *National Institute of Livestock and Grassland Science*, Japan. Technol. 82, 209–213
- Tirumale, S., Nand, K., 1994, “Influence of Anaerobic Cellolotic Bacterial Consortia in The Anaerobic Digester on Biogas Production”. Biogas Forum III. Vol. 58. Hal. 12-15.
- Umetsu, K., Takahata, H., Kawamoto, T., 1992, “Effect of Temperature on Mesophilic Anaerobic Digestion of Dairy Cow Slurry”, Res. Bull., Obihiro Univ.Ser. I Vol. 17 (4) , Hal. 401.408.
- Wellinger, A., 2009, “Gas Upgrading Issues”, European Biomethane Fuel Conference, Gotenborg, Sweden, September, 2009, <http://www.biogasmax.eu/>.
- Yadvika, Santosh, Sreekishnan T.R., Kohli, S., Rana, V., 2004, “Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Technique-A Review”, Bioresource Technology, Vol 95, Hal 1-10.
- Zhang et al. 2010. *Fermentation potentials of Zymomonas mobilis and its application in ethanol production from low-cost raw sweet potato*. African Journal of Biotechnology. 9. 37. 6122-6128.

RIWAYAT HIDUP PENULIS 1



Jefri Erwanto, adalah anak ketiga dari empat bersaudara yang lahir di Sidoarjo 21 Nopember 1992. Penulis telah menempuh pendidikan formal diantaranya SDN 1 Kedungwonokerto (1999-2005), SMPN 1 Krian (2005-2008), SMAN 1 Krian (2008-2011), D3 Teknik Kimia FTI-ITS (2011-2014) dan melanjutkan jenjang S1 Teknik Kimia FTI-ITS (2014-2016) yang kemudian pada tahun 2016 mulai melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Biokimia sampai dengan terselesaikannya buku ini. Penulis pernah melaksanakan kerja praktek di PG. Watoetoelis, Sidoarjo (2013) dan PT. PERTAMINA Refinery Unit VI, Indramayu - Jawa Barat (2015).

Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain **“Pabrik Sirup Glukosa dari Tepung Tapioka dengan Proses Hidrolisa Enzim”** dan skripsi yang berjudul: **“Studi Perbandingan Produksi Biogas Menggunakan Feses Sapi, Cairan Rumen dan Feses Luwak pada Co-Digestion”** di bawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng.

E-mail penulis : jefrierwanto211192@gmail.com

No. HP : +62 857 308 235 95

RIWAYAT HIDUP PENULIS 2



Indira Tri Hastari, adalah anak ketiga dari tiga bersaudara yang lahir di Pekanbaru 9 Desember 1992. Penulis telah menempuh pendidikan formal diantaranya SDIT Al-Ittihad Pekanbaru (1999-2005), SMPIT Al-Ittihad Pekanbaru (2005-2008), SMA Cendana Pekanbaru (2008-2011), D3 Teknik Kimia FTI-ITS (2011-2014) dan melanjutkan jenjang S1 Teknik Kimia FTI-ITS (2014-2016) yang kemudian pada tahun 2016 mulai melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Biokimia sampai dengan terselesaikannya buku ini. Penulis pernah melaksanakan kerja praktek di PT. Pupuk Sriwidjaja, Palembang-Sumsel (2013) dan PT Chevron Pacific Indonesia, Pekanbaru-Riau (2015).

Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain **“Pabrik Sirup Glukosa dari Tepung Tapioka dengan Proses Hidrolisa Enzim”** dan skripsi yang berjudul: **“Studi Perbandingan Produksi Biogas Menggunakan Feses Sapi, Cairan Rumen dan Feses Luwak pada Co-Digestion”** di bawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng.

E-mail penulis : itrihastari@yahoo.com

No. HP : +62 856 585 065 00